

Der Einfluss von Fällmittelkombinationen auf die P-Retention in Sedimenten geschichteter Seen

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades
D o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m
(Dr. rer. nat.)
im Fach Biologie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Gerlinde Wauer geb. Lippold
geboren am 14.08.1963 in Karl-Marx-Stadt

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Christoph Marksches

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Thomas Buckhout, PhD

Gutachter: 1. Prof. Dr. Christian E. W. Steinberg
 2. Prof. Dr. Rainer Koschel
 3. Prof. Dr. Brigitte Nixdorf

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Oktober 2006

Die vorliegende Arbeit wurde am
Leibniz-Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei,
Abteilung Limnologie Geschichteter Seen,
Alte Fischerhütte 2, 16775 Stechlin-Neuglobsow angefertigt.

Kurzfassung

Zur Restaurierung eutrophierter Seen kommen unterschiedliche chemische Fällmittel zum Einsatz. Anhand von zwei Beispielen wird belegt, dass die Fällmittel spezifisch und sehr komplex auf die Prozesse der P-Diagenese im Sediment behandelter Seen einwirken.

Eine neuartige Fällmittelkombination von Aluminat und Calciumhydroxid wurde in einem whole-lake-Experiment zur Restaurierung des Tiefwareensees (Mecklenburg-Vorpommern) eingesetzt. Dabei wurden im Laufe der 5 Jahre währenden Fällmittelzugabe ca. 2 t P zusätzlich im Sediment festgelegt. Dadurch wechselte der vorher hocheutrophe See in den mesotrophen Zustand. Mit Sedimentuntersuchungen und einer modellhaften Prognose wird nachgewiesen, dass die P-Retention erhöht und damit eine nachhaltige Wirkung der Restaurierung erzielt wurde. Die starke Zunahme des Aluminium-Gehaltes und des an Aluminium gebundenen Phosphors im Sediment deuten auf einen stärkeren Einfluss des Fällmittels Aluminat gegenüber dem in fast gleicher Dosis zugegebenen Calciumhydroxid.

Weiterhin wurde ein neuentwickelter Nitrat-Depotstoff in Labortests und einem Enclosureversuch im Dagowsee (Brandenburg) angewandt. Der Depotstoff stellte das Nitrat zeitverzögert über mehrere Wochen nach der Applikation an der Sedimentoberfläche zur Verfügung. Die erhöhten Nitratkonzentrationen bewirkten zusammen mit dem gleichzeitig eingebrachten P-Bindungspartner Fe eine Vergrößerung der P-Bindungskapazität der behandelten Sedimente. Dadurch wurde die P-Rücklösung aus den Sedimenten mindestens ein Jahr lang beinahe vollständig unterdrückt.

Beide Fällmittelkombinationen förderten zunächst hauptsächlich die Bildung anorganischer partikulärer P-Verbindungen im Sediment. Die bakteriellen Mineralisationsprozesse wurden nur indirekt bzw. zeitlich versetzt beeinflusst. Die sich andeutenden Veränderungen in Art und Intensität der mikrobiellen Stoffumsetzungen werden als Folge der Entwicklung der Sedimentation sowie des Sedimentmilieus diskutiert.

Um das Gefahrenpotenzial beim Einsatz aluminiumhaltiger Fällmittel in der Seenrestaurierung einschätzen zu können, wurde unter Berücksichtigung der relevanten Mechanismen der Al-Toxizität und der Al-Chemie ein geeignetes Analyse-Verfahren für die Anwendung in karbonatreichen Seen angepasst und damit erstmals die gelösten monomeren Al-Hydroxide, die als potenziell toxisch wirkende Al-Spezies beschrieben werden, vor und während einer Maßnahme analytisch überwacht. Das Risiko einer

Al-Giftwirkung auf Organismen im behandelten Tiefwareensee wird als sehr gering eingestuft.

Abstract

In order to restore eutrophicated lakes different chemical phosphorus precipitation agents are utilized. Based on two examples the present study shows how the restoration method influences the processes of phosphorus diagenesis in the sediments of treated lakes in a complex way.

A novel combined hypolimnetic aluminium and calcium precipitation treatment was first applied to restore Lake Tiefwaren (Mecklenburg Vorpommern, Germany) in a whole-lake-experiment lasting five years. About 2 t of phosphorus, also from deep (> 10 cm) sediment layers, were permanently bound during the restoration and the lake changed from a highly eutrophic to a mesotrophic state. Different investigations of the sediments and a model based prognosis demonstrate that the sediment's P retention capacity increased indicating that a sustainable restoration effect was obtained. Despite similar quantities were added the aluminium yielded a much stronger P precipitation than the calcium.

In addition a newly developed nitrate storing compound was tested in the laboratory as well as in a mesocosm experiment in Lake Dagow (Brandenburg, Germany). This compound provides nitrate at the sediment surface for some weeks. The nitrate together with the simultaneously added iron increased the P-retention of the treated sediments. Therefore the P release from sediments was suppressed for at least one year.

The addition of both chemical compounds initially enhanced the P precipitation, whereas microbial processes of the P diagenesis were affected indirectly or temporally delayed. The observed changes in microbial activities are discussed as an effect of the changing sedimentation rate and chemical characteristics (pH, redox).

In order to assess the risk of toxicity on aquatic organisms by the aluminium compounds used for lake restoration an analytical method was adapted for use in carbonate-rich natural waters. This enabled us for the first time to monitor dissolved aluminium hydroxide, a potentially toxic aluminium species, before and during a res-

toration process. The risk of a toxic effect on organisms in Lake Tiefwaren was found to be neglectible.

Abkürzungsverzeichnis

BD	Bicarbonat-Dithionit
BS	P-Bruttonsedimentation
DGL	Deutsche Gesellschaft für Limnologie
n	Anzahl
NS	P-Nettosedimentation
PCV	Pyrocatecholviolett
RL	P-Rücklösung
SRP	Gelöster reaktiver Phosphor (soluble reactive phosphorus)
Tibean	Tiefenwasserbelüftungsanlage
TM	Trockenmasse
TP	Gesamtphosphor (total phosphorus)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

Abstract

Abkürzungsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
1.1	Eutrophierung	1
1.2	Prozesse der P-Diagenese im Sediment	2
1.3	Seenrestaurierung mit chemischen Fällmitteln	4
1.4	Arbeitsziele	7
2	Materialien und Methoden	9
2.1	Untersuchungsgewässer	9
2.2	Angewandte Fällmittelkombinationen	13
2.2.1	Aluminium und Calciumhydroxid	13
2.2.2	Depotstoffe	13
2.3	Experimente	15
2.3.1	Ganzseeexperiment am Tiefwareensee	15
2.3.2	Laborversuche mit Depotstoffen	18
2.3.3	Enclosureexperiment	19
2.4	Analytische Methoden	20
2.4.1	Analysemethoden zur Wasseruntersuchung	20
2.4.2	Methoden zur chemischen Sedimentanalyse	21

Inhaltsverzeichnis

2.4.3	Enzymaktivitäten	24
2.5	Toxizität und Analyse von Aluminium	24
2.5.1	Aluminium-Toxizität	24
2.5.2	Analytik und Speziierung von Aluminium	28
2.5.3	Photometrische Al-Bestimmung mit PCV	30
3	Anwendung der Fällmittelkombination Al/Ca am Tiefwareensee - Ergebnisse	34
3.1	Aluminium-Konzentrationen	34
3.2	Entwicklung der P-Bilanz des Tiefwareensees	36
3.2.1	P-Inhalt des Freiwassers	36
3.2.2	Räumliche Variabilität der Sedimente	37
3.2.3	P-Bindungskapazität der Sedimente	39
3.2.4	Bilanzierung des P-Haushaltes	46
3.3	Wirkung der Fällmittel NaAl(OH)_4 und Ca(OH)_2	50
3.4	Mikrobielle Stoffumsetzungen im Hypolimnion und an der Sediment- oberfläche	55
4	Ergebnisse der Labor- und Enclosureversuche mit Depotstoffen	60
4.1	Nitrat-Speicherwirkung von Depotstoffen	60
4.2	Einfluss von Depotstoffen auf verschiedene Sedimentparameter	61
4.2.1	Nitrat	61
4.2.2	SRP und P-Bindungsformen	66
4.2.3	Produkte mikrobieller Umsetzungsprozesse (O_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH ₄)	70

	CH ₄)	
4.2.4	Phosphatase-Aktivität	73
5	Diskussion und Ausblick	74
5.1	Abschätzung des Gefährdungspotenzials von Aluminium	74
5.2	Sedimentveränderungen und deren Einfluss auf den P-Haushalt des Tiefwareensees	75
5.3	Depotstoffe und ihre Wirkung auf die P-Retention der Sedimente	83
5.4	Einfluss der kombinierten Fällmittel auf mikrobiologische Sedimentprozesse	88
6	Zusammenfassung	93
	Literatur	95
	Anhänge	111
	Danksagung	118
	Publikationsliste	119
	Erklärung	123

1 Einleitung und Zielstellung

1.1 Eutrophierung

Der Begriff Eutrophierung beschreibt die biologische Reaktion eines aquatischen Systems auf die Anreicherung mit Pflanzennährstoffen (OECD 1982). Die Zunahme des Trophiegrades eines Gewässers ist in seiner geologischen Geschichte ein sehr langsam ablaufender natürlicher Prozess (Ryding & Rast 1989).

Im Unterschied dazu bezeichnet die anthropogen verursachte Eutrophierung während der letzten Jahrzehnte weltweit das größte Gewässerproblem der Gegenwart. Algenmassenentwicklungen, Entfaltung von Cyanobakterien, Sauerstoffmangel bis hin zu Fischsterben beeinträchtigen den ästhetischen und ökonomischen Wert vieler Gewässer und begründen Nutzungseinschränkungen z. B. für Trink- und Brauchwasserzwecke, für Erholung und Binnenfischerei (Hamm 2001).

Deshalb werden seit den 1960er Jahren Anstrengungen unternommen, die Nährstoffeinträge zu senken und die geschädigten Gewässer in ihren natürlich stabilen Trophiezustand zurückzuführen. Generell kann zwischen primärer (externe Zufuhr aus dem Einzugsgebiet) und sekundärer Belastung (gewässerintern freigesetzte Nährstoffe) unterschieden werden. Entsprechend werden Maßnahmen, die auf die Reduzierung primärer Lasten zielen, als Sanierung bezeichnet, während die zur Minimierung sekundärer Quellen als Restaurierung definiert sind und diverse Ökotechnologien nutzen (Dokulil 2001). Im Sinne des Verursacherprinzips muss die Sanierung Priorität vor der Restaurierung eines Gewässers haben, oder eine sinnvolle Kombination beider Maßnahmen angewandt werden (Trautmann et al. 2002). Keinesfalls kann die Ökotechnologie als Ersatz für die Reduzierung externer Belastungskomponenten eingesetzt werden (DFG 2003).

Phosphat ist in vielen Seen der limitierende Nährstoff für das Algenwachstum - häufig kann eine Trophieerhöhung ausschließlich durch eine erhöhte Phosphor-Zufuhr erklärt werden - und wird daher als messbare Bezugsgröße für die Wirkung von Maßnahmen des Seenmanagements herangezogen (Lampert & Sommer 1999, Reynolds & Davies 2001).

Obwohl die Sedimente langfristig gesehen im See eine Nährstoffsенке darstellen, können sie nach einer externen Lastsenkung (Sanierung) vorübergehend als dominierende P-Quelle wirken und so eine Oligotrophierung des Gewässers beträchtlich verzögern (Provini & Premazzi 1985, Sas 1989, Hupfer 1995, Pettersson 1998). Verschiedene Restaurierungs-Verfahren zielen deshalb auf die Unterbrechung eines solchen internen Nährstoffkreislaufs und die Erhöhung des Phosphat-Retentionsvermögens der Sedimente.

1.2 Prozesse der P-Diagenese im Sediment

In den Sedimenten werden letzten Endes die Produkte der Primärproduktion mineralisiert und in den Stoffkreislauf zurückgeführt. Das Benthos setzt im allgemeinen mehr als 90 % des eingetragenen organischen C um (Meyer-Reil 1993). Voraussetzung dafür ist jedoch die ausreichende Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren. Da die energetische Effizienz dieser biogenen Redoxprozesse sehr unterschiedlich ist, findet der Verbrauch von vorhandenen Elektronenakzeptoren in einer definierten Abfolge statt. Den höchsten Energiegewinn erlaubt die Reduktion von O_2 zu H_2O (2830 kJ mol^{-1}), mit zunehmender Elektronegativität der Redoxpaare nimmt er in folgender Reihenfolge ab: NO_3^-/N_2 (2670 kJ mol^{-1}) > MnO_2/Mn^{2+} > $Fe(OH)_3/Fe^{2+}$ > SO_4^{2-}/HS^- (510 kJ mol^{-1}) > CO_2/CH_4 (390 kJ mol^{-1}) (Schink 1989, Sigg 2000). Damit verbunden ist eine Absenkung des Redoxpotenzials von 810 mV unter oxischen Bedingungen auf bis zu weniger als -270 mV für die Methanogenese. In der gleichen Sequenz erfolgen die Umsetzungen im allgemeinen vertikal zониert im Sediment, obwohl bei ausreichender Substratverfügbarkeit verschiedene Prozesse auch nebeneinander ablaufen können.

Entsprechend den Elektronenakzeptoren, den Mineralisationsprodukten und den beteiligten Mikroorganismen werden einzelne Prozesse unterschieden. In eutrophierten Seen mit anoxischem Hypolimnion überwiegen die anaeroben Mineralisationsvorgänge Denitrifikation, Sulfatreduktion und Methanogenese. Bei der Denitrifikation wird NO_3^- als Oxidationsmittel verbraucht und in N_2 umgewandelt. Als Abbauprodukt partikulärer N-Verbindungen (z. B. Eiweiße) entsteht NH_4^+ . Die Desulfurikation bezeichnet sowohl die dissimilatorische Sulfatreduktion, bei der SO_4^{2-} als Elektronenakzeptor zu H_2S reduziert wird, als auch die assimilatorische Sulfatreduktion, bei der

SO_4^{2-} direkt zum Aufbau S-haltiger Zellkomponenten genutzt wird. Die letzte Stufe des anaeroben Abbaus organischer Substanz ist die Methanbildung aus Acetat bzw. CO_2 . Sie ist an streng anoxische Bedingungen gebunden. Daher findet sie in tiefen Sedimenthorizonten statt, wo zum Teil die Verfügbarkeit organischer Substrate limitierend wirken kann. Bei der Mineralisierung der organischen Verbindungen wird u. a. aus dem Energieträger Adenosintriphosphat (ATP) bzw. aus Nukleinsäuren PO_4^{3-} freigesetzt.

Anhand der gut messbaren Konzentrationen von NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 im Porenwasser können Veränderungen in den mikrobiell gesteuerten Mineralisationsprozessen detektiert werden (Boström et al. 1982 und 1988, Burley et al. 2001, Marsden 1989).

Die Rücklösung von PO_4^{3-} aus sedimentiertem Material kann auch Folge von Enzymaktivitäten sein (Jansson et al. 1988, Sinke et al. 1991, Zhou et al. 2001b). Enzyme sind Katalysatoren biochemischer Umwandlungen. Deshalb wurde im Rahmen der Arbeit auch die Phosphataseaktivität beobachtet.

Das klassische Modell von Einsele (1936) und Mortimer (1941, 1942) beschreibt die Bindung und Freisetzung von Phosphor im Sediment in Abhängigkeit vom Redoxkreislauf des Eisens. Heute ist darüber hinaus bekannt, dass biologische Vorgänge die Schlüsselrolle bei diesen Prozessen innehaben (Steinberg 1989). Gächter & Meyer (1993) z. B. schreiben dem redoxabhängigen Polyphosphat-Stoffwechsel einiger Sedimentbakterien eine größere Bedeutung zu als den redoxinduzierten abiotischen Lösungs- und Fixierungsvorgängen der Fe-P-Verbindungen im Sediment. Es ist nachgewiesen worden, dass der SO_4^{2-} -Gehalt sowohl indirekt (H_2S aus Sulfatreduktion reduziert Fe^{3+}) als auch direkt (Umwandlung von $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{-PO}_4$ -Komplexen bzw. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ zu FeS und Trapping von gelöstem Fe^{2+} durch S^{2-}) die P-Retention vor allem in Fe-reichen Sedimenten entscheidend beeinflusst (Roden & Edmonds 1997).

Die P-Konzentration im Interstitialwasser bestimmt das Ausmaß der P-Rücklösung aus den Sedimenten und ist gleichzeitig ein empfindlicher Indikator für Gleichgewichtsveränderungen in der Festphase, deren P-Anteil 20- bis 200fach höher ist als im Interstitial (Hupfer 1995). In der Festphase von Gewässersedimenten wird zwischen mobilisierbarem (temporär) und dauerhaft (permanent) gebundenem P unter-

schieden, wobei die temporären P-Formen die Quelle des gelösten P im Interstitial darstellen und im Verlauf der Diagenese abnehmen. Mit Hilfe von sequenziellen Extraktionsverfahren – hier wurde das von Psenner et al. (1984), modifiziert nach Hupfer et al. (1995) angewandt – wird versucht, in Anlehnung an mögliche Veränderungen des Sedimentmilieus durch zunehmende Aggressivität der Extraktionsmittel verschiedene P-Verbindungen zu quantifizieren und nach ihrer Bindungsstabilität zu ordnen.

Die P-Diagenese umfasst zum einen die thermodynamisch bedingte Desorption und Auflösung partikulärer anorganischer P-Verbindungen, also Prozesse, in die Restaurierungsverfahren mit chemischen Fällmitteln unmittelbar eingreifen. Dagegen werden die kinetisch kontrollierten Mineralisationsvorgänge partikulärer organischer P-Verbindungen nur indirekt bzw. zeitlich versetzt beeinflusst.

1.3 Seenrestaurierung mit chemischen Fällmitteln

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene neuartige Kombinationen chemischer Fällmittel zur P-Festlegung im Sediment geschichteter eutrophierter Seen eingesetzt und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit untersucht.

Aluminiumhaltige Fällmittel werden seit mehr als 30 Jahren zur P-Fällung und -Festlegung im Sediment eutrophierter Seen eingesetzt. Die Ausbringung von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Granulat im Jahre 1968 auf die Eisdecke des Lake Långsjön in Schweden wurde als erste Anwendung wissenschaftlich publiziert. Weitere folgten vor allem in Nordamerika, aber auch zahlreiche in Europa (u.a. Cooke et al. 1993a, Holz & Hogland 1999, Welch & Cooke 1999, Rydin et al. 2000, Hupfer & Scharf 2002, Lewandowski et al. 2003, Reitzel et al. 2005).

Am häufigsten wurden Anwendungen von Aluminiumsulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (englisch: alum), weiterhin von Aluminiumchlorid AlCl_3 oder dem basischen Natriumaluminat $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ als Lösung oder in kristalliner Form beschrieben. Im Gewässer, bei pH-Werten zwischen 6 und 8, dissoziieren alle diese Verbindungen zum Al^{3+} -Ion, das in schnellen Teilreaktionen stufenweise hydrolysiert und hauptsächlich Flocken von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bildet, welche mit P zu schwerlöslichen Verbindungen reagieren:



- Adsorption von PO_4^{3-} bzw. Koagulation P-haltiger Partikel an die kolloidale Flocke $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \sim \text{PO}_4^{3-}(\text{aq.})$ (Kennedy & Cooke 1982, Galarneau & Gehr 1997).

Der wesentliche Vorteil dieser Verbindungen ist ihre Redoxstabilität. Anders als beim Fe^{3+} bleibt die P-Bindung an Aluminium auch unter anoxischen Bedingungen stabil, und Al ist nicht am bakteriellen Stoffwechsel beteiligt. Darüber hinaus zeigt $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ein stärkeres Adsorptionsvermögen gegenüber PO_4^{3-} (Rydin & Welch 1998, Ulrich & Pöthig 2000). Die Fällungen mit Al-Salzen erwiesen sich als hocheffektive und lange anhaltende Maßnahmen zur Unterbindung seeinterner Nährstoffkreisläufe. In Langzeitstudien wurde nachgewiesen, dass die P-Rücklösung aus den Sedimenten behandelter Seen zum Teil sogar trotz einer erheblichen Sediment-Neuaufgabe über lange Jahre (Untersuchungszeiträume bis 20 Jahre) wirksam unterdrückt wurde.

Die Stabilität der bei Restaurierungsmaßnahmen ausgefällten Aluminiumverbindungen ist allerdings stark vom pH abhängig. Aufgrund seiner Amphoterie ist Aluminium sowohl in Säuren als auch in Basen löslich. Das bedeutet, dass bei pH-Werten über 9 und unter 5 die P-Bindungen an Al aufgelöst werden und zudem toxisch wirkende Al-Spezies auftreten können.

Obwohl $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ seit Jahrzehnten für die Trinkwasseraufbereitung genutzt wird (Jenkins et al. 1971), führten die Erkenntnisse aus Toxizitätsstudien an unterschiedlichsten Organismen (Exley et al. 1997, Rosseland et al. 2001, Andrén 2003, Berend et al. 2003) zu teilweise diffusen Befürchtungen bezüglich der Giftwirkung von Aluminium im Zusammenhang mit der Seenrestaurierung. Kennedy (1978) empfahl deshalb für die Anwendung saurer Al-Salze zur Sicherheit die Maximaldosis anhand der Alkalinität des Gewässers so festzulegen, dass Al^{3+} -Konzentrationen $> 50 \mu\text{g L}^{-1}$ aufgrund des pH-Wertes nicht auftreten können.

Das größte Hindernis für eine exakte Angabe und Kontrolle von Al-Grenzwerten ist die Tatsache, dass für die Aluminiumtoxizität bestimmte Al-Spezies verantwortlich sind, analytische Verfahren dagegen häufig nur Gesamt-Al bestimmen.

Neben dem Al wurde in der Seenrestaurierung auch der P-Bindungspartner Ca^{2+} in Form von Calciumcarbonat bzw. Calciumhydroxid appliziert (z.B. Koschel et al. 1998a, Prepas et al. 2001). Im Schmalen Luzin, einem dimiktischen Hartwassersee

in Mecklenburg-Vorpommern, wurde durch die Addition von Calciumhydroxid die Calcitfällung künstlich induziert und erfolgreich als Restaurierungsmethode in dem eutrophierten See genutzt (Zusammenfassung in Koschel et al. 2001). Dabei führte eine Zugabe wässriger $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension ins Hypolimnion zu verstärkten Calcitfällungen im Hypolimnion und im darauf folgenden Jahr auch im Epilimnion. Die erzielte Calcitanreicherung im Sediment verminderte die P-Rücklösung aus den Sedimenten.

Eine Kombination beider Methoden bietet den Vorteil, die hohe Phosphorbindungskapazität der Al-haltigen Fällmittel mit einer verstärkten Calcitsedimentation und dadurch mit einer mechanischen Stabilisierung der Al-Flocken im Sediment zu verbinden. Cooke et al. (1993a) empfehlen, eine Al-Fällung im Tiefenwasser mit der Behandlung der meta- und der epilimnischen Sedimente mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu kombinieren, um eine günstigere Langzeitwirkung bezüglich der P-Immobilisierung zu erzielen. Die Sedimentkonditionierung mit einer basischen Al-Verbindung hat den Vorteil, durch die Anhebung des pH-Wertes Kalkübersättigungen zu erzeugen und die Calcitfällung zu stimulieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der erstmalige Einsatz einer neuartigen Fällmittelkombination durch alternierende Zugabe von $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ -Lösung und Kalkmilch im Rahmen eines whole-lake-Experiments am Tiefwareensee (Mecklenburg/Vorpommern) (Koschel et al. 2004) beschrieben und bewertet.

Die P-Bindungskapazität der Sedimente kann ebenso über eine Beeinflussung des Sedimentmilieus mittels Belüftung oder Zugabe von NO_3^- erhöht werden (u.a. Foy 1986, Kleeberg et al. 2000, Søndergaard et al. 2000). Rippl und Lindmark (1978) bewiesen, dass anstelle von O_2 auch eine ausreichend hohe Konzentration an NO_3^- die Eisenreduktion und nachfolgende Phosphorfreisetzung verhindern kann. Beim Riplox-Verfahren wird deshalb zusätzlich zur Addition von $\text{Fe}(\text{III})$ als P-Bindungspartner eine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ins Sediment injiziert (Rippl 1976). Søndergaard et al. (2000) applizierten $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in gelöster bzw. granulierter Form direkt ins Hypolimnion.

Ein wesentlicher Nachteil aller bisher in der Seenrestaurierung angewandten Verfahren besteht darin, dass das eingebrachte NO_3^- an der Sedimentoberfläche, dem Ort

seiner Wirksamkeit, nur kurzzeitig verfügbar ist, da die hohe Wasserlöslichkeit der Nitratsalze schnell zu deren Auflösung und Abtransport aus dem Sediment führt. Häufig waren mehrmalige Behandlungen während einer Saison erforderlich.

Deshalb wurde von Panning et al. (2001) ein Depotstoff entwickelt und patentiert, der in der Lage ist, das NO_3^- zum Sediment zu transportieren und dort über einen längeren Zeitraum freizusetzen.

Die Wirkung von NO_3^- im Sediment wird teilweise kontrovers diskutiert (Hupfer & Scharf 2002). Die verstärkte Denitrifikation führt zum intensivierten Abbau organischer Substanz und entzieht den energetisch weniger günstigen Abbauprozessen wie Eisen- und Sulfatreduktion Substrat. Außerdem können Fe^{2+} -Verbindungen mittels NO_3^- biochemisch oxidiert werden. Das erhöht wiederum die Möglichkeiten, P an Fe^{3+} zu binden.

Ahl (1979) weist jedoch darauf hin, dass die Verstärkung der Denitrifikation auch die Überführung von P aus abbaubarem organischen Material in den mobilen P-pool beschleunigt. Außerdem sind Laborexperimente beschrieben, bei denen nach Verbrauch des eingebrachten NO_3^- die Freisetzung des Fe-gebundenen P schneller ablief als bei unbehandelten Proben (Jansson 1987). Als mögliche Ursache dafür wurde eine enzymatische Reduktion von Fe^{3+} durch nitratreduzierende Bakterien gefunden.

In einem Enclosure-Versuch soll der neuentwickelte Depotstoff angewandt und seine Wirkung geprüft werden.

1.4 Arbeitsziele

Aus den genannten Erkenntnissen resultieren für die vorliegende Arbeit folgende Ziele:

- ♦ Zur quantitativen Abschätzung des beim Einsatz aluminiumhaltiger Fällmittel zur Seenrestaurierung vorhandenen Gefahrenpotenzials wird ein geeignetes analytisches Verfahren gesucht. Dieses Analyseverfahren soll speziell die toxisch relevanten Al-Verbindungen detektieren und für das Monitoring im Zusammenhang mit einer Fällungsmaßnahme eingesetzt werden.
- ♦ In einem Ganzseeexperiment am Tiefwareensee (Mecklenburg-Vorpommern) wird eine Fällmittelkombination von Aluminat und Kalk eingesetzt, um die hohe

interne P-Rücklösung aus den Sedimenten zu unterbinden. In begleitenden Sedimentuntersuchungen soll der Einfluss dieser Maßnahme auf die P-Bindungsverhältnisse im Sediment und die P-Bilanz des gesamten Sees untersucht und eine Prognose zur Nachhaltigkeit des Restaurierungserfolgs gegeben werden.

- ♦ Ein neuentwickelter Depotstoff, der in der Lage ist, Nitrat zum Sediment zu transportieren und dort zeitverzögert abzugeben (Panning et al. 2001), soll hinsichtlich seines Nitrat-Bindevermögens sowie des zeitlichen Verlaufs der diffusionskontrollierten Nitrat-Abgabe getestet werden. Weiterhin wird in Mikro- und Mesokosmos-Experimenten die Wirkung des Depotstoffes auf die Sauerstoff- sowie die Nitrat-Zehrung, die P-Fluxe an der Sediment-Wasser-Grenzschicht und auf mikrobielle Aktivitäten (O_2 , SO_4^{2-} , CH_4 , Phosphatase-Aktivität) in den Sedimenten zweier eutropher Seen untersucht.
- ♦ Mikrobielle Mineralisationsvorgänge werden bei der Sedimentbehandlung mit chemischen Fällmitteln nur indirekt beeinflusst und sind daher in diesem Zusammenhang wenig untersucht worden. Unter der Annahme, dass die mikrobielle P-Diagenese letztlich die Nachhaltigkeit eines solchen Eingriffs bestimmt, sollen die biogenen Redoxprozesse in den Sedimenten der mit Fällmittel behandelten Sedimente quantifiziert und bewertet werden.

Die Ergebnisse sind ein Beitrag, sowohl das Verständnis für Prozesse an der Sediment-Wasser-Grenzschicht zu vertiefen, als auch die angewandten Ökotechnologien zu optimieren.

2 Materialien und Methoden

2.1 Untersuchungsgewässer

Dagowsee

Der Enclosure-Versuch zur Erstanwendung von Depotstoffen im Freiland fand im Dagowsee, einem eutrophen, dimiktischen See (Seefläche 0,3 km², mittlere Tiefe 5 m, maximale Tiefe 9,5 m, Sedimentzusammensetzung siehe Tab. 2-1) des Stechlinseegebietes (Brandenburg, Deutschland, 53°10'N, 13°02'E) statt (Koschel et al. 1990, Krey 1985). Die Enclosure-Anlage wird in Kapitel 2.3.2 beschrieben.

Tab. 2-1: Ausgewählte Parameter zur Zusammensetzung von Sediment (0-2 cm) und Tiefenwasser (5 cm über Sediment) des Globowsees (1998 und 2001) und des Dagowsees (2002/03). Alle Werte wurden am Beginn der Sommerstagnation ermittelt.

	GLOBSOWSEE	DAGOWSEE
Anteil Trockenmasse TM im Sediment [% des Feuchtsediments]	97,8	96,5
Organische Substanz im Sediment [% TM]	56,4	36,1
CaCO₃ [% TM]	16,5	39,7
TP [g kg⁻¹ TM]	3,3	1,5
SRP im Interstitial [mg L⁻¹]	0,9	2,5
NO₃⁻ im Wasser [mg L⁻¹]	0	0
SO₄²⁻ im Wasser [mg L⁻¹]	40	45

Globowsee

Die Laborexperimente zu den Depotstoffen wurden mit Sedimentkernen vom Globowsee, einem hocheutrophen, polymiktischen See (Seefläche 0,15 km², mittlere

Tiefe 3 m) des Stechlinseegebietes durchgeführt (Gonsiorczyk et al. 1999, 2000). Der Flachsee wurde für die Sediment-Inkubationsversuche ausgewählt, weil seine Sedimentkerne sehr lange stabil bleiben. Kerne aus anderen Seen erwiesen sich aufgrund starker Gasbildung als ungeeignet für Langzeitversuche. Seine Sedimentzusammensetzung ist der vom Dagowsee vergleichbar (Tab. 2-1).

Tiefwareensee

Der dimiktische Tiefwareensee wurde in einem Ganzseeexperiment mit der Fällmittelkombination Aluminat/Calciumhydroxid restauriert. Er liegt inmitten der Mecklenburgischen Seenplatte am nordöstlichen Stadtrand von Waren/Müritz, etwa 150 km nördlich von Berlin (geografische Koordinaten: 53°32'N und 12°41'O). Er entstand während des Pommerschen Stadiums der Weichseleiszeit und zeichnet in seiner langgestreckten Form von Südwesten nach Nordosten die Abzugsrichtung des schmelzenden Eises nach (Abb. 2-1). Das oberirdische Einzugsgebiet des Tiefwareensees umfasst 20,48 km², von dem der größte Teil in nördlicher und östlicher Richtung liegt. Der benachbarte Melzer See sowie auch der Stadtgraben entwässern in den Tiefwareensee.

Tab. 2-2: Morphometrie des Tiefwareensees (aus Koschel et al. 1999a und 2004)

Seefläche	1,41 km ²
Uferlinie	8,58 km
Volumen	12,9 · 10 ⁶ m ³
Mittlere Tiefe	9,6 m
Maximale Tiefe	23 m
Mittlere Wasserverweilzeit	5,15 a
Mittlere TP-Konzentration in den Zuflüssen (seit 2002)	85,6 µg L ⁻¹
P-Import (seit 2002)	463 kg a ⁻¹

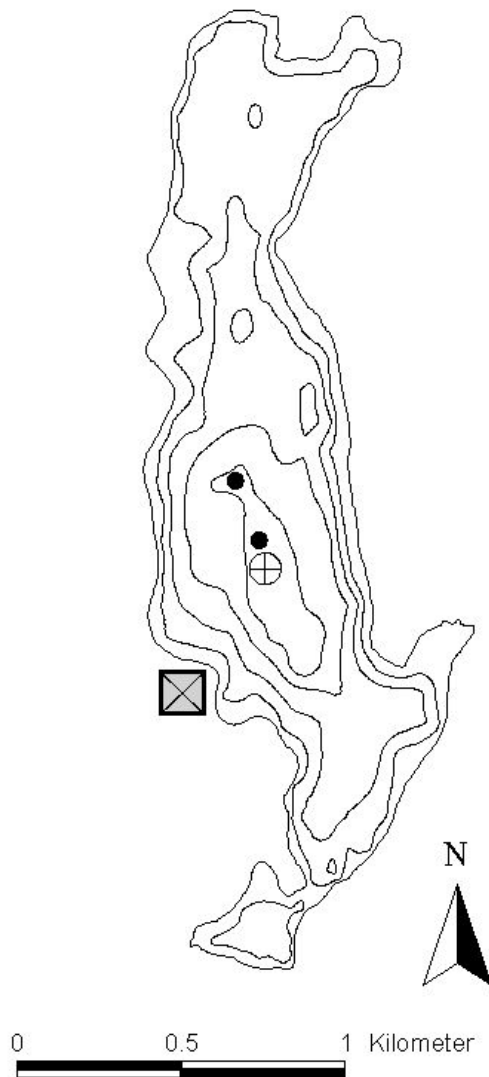


Abb. 2-1: Tiefenkarte des Tiefwarensees mit den beiden Hauptmesspunkten P1 und P2 (●), der Tibean (⊗) und der Landstation (⊠) (Quelle: digitalisierte Daten: Umweltministerium M-V, Abteilung Integrierter Umweltschutz und Nachhaltige Entwicklung – Seenprojekt, 2001)

Die wesentlichen morphometrischen Kriterien des Tiefwareensees sind in Tabelle 2-2 zusammengestellt.

Den Bilanzbetrachtungen in Sediment und Wasserkörper des Sees wurden die in Abb. 2-2 für die unterschiedlichen Wassertiefen genannten Flächenanteile und Volumina zugrunde gelegt.

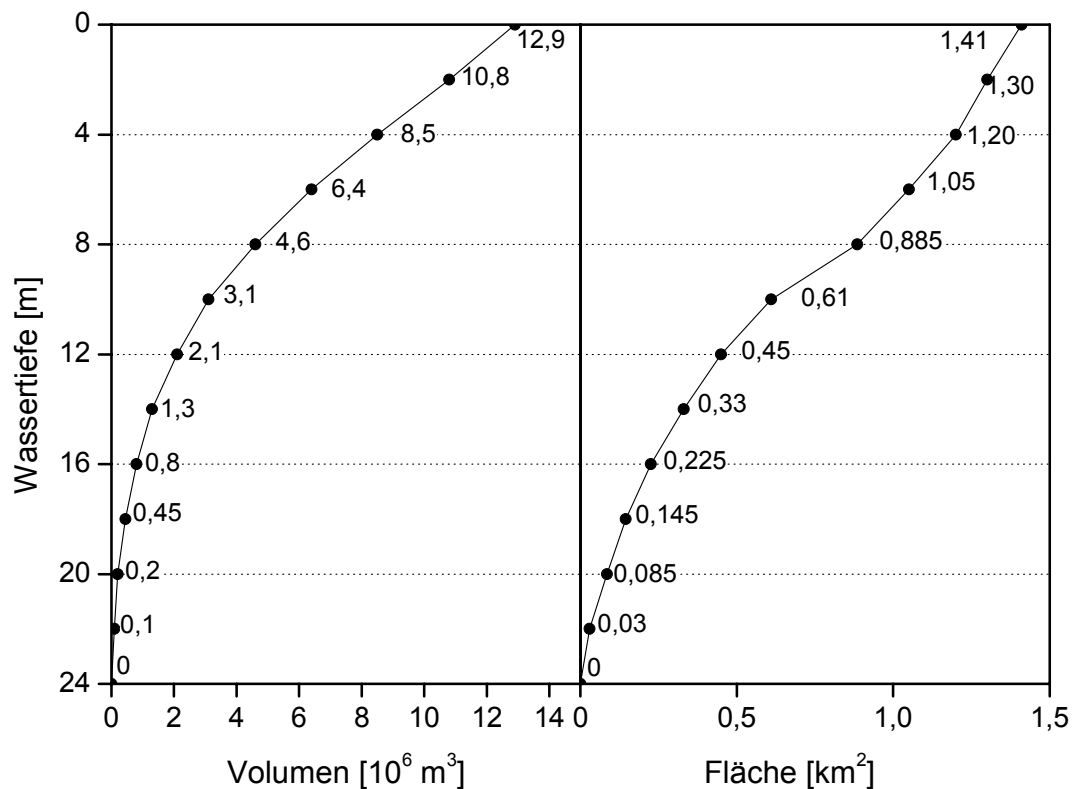


Abb. 2-2: Seefläche und Wasservolumen in unterschiedlichen Wassertiefen des Tiefwareensees (nach Koschel et al. 1998b)

Wurden im Tiefwareensee noch in den 1960er Jahren sommerliche Sichttiefen von 3 m gemessen, so erreichte die Nährstoffüberlastung aus der im Einzugsgebiet betriebenen intensiven Landwirtschaft, sowie durch industrielle und kommunale Abwässer in den 1980er Jahren ihren Höhepunkt (Weiß 1985). Im Jahr 1983 lag die TP-Konzentration während der Frühjahrszirkulation bei $0,79 \text{ mg L}^{-1}$, die sommerliche Sichttiefe lag bei 1 m.

Seit Mitte der 1980er Jahre wurde durch umfangreiche Sanierungsmaßnahmen dieser Entwicklung entgegengewirkt, was zu einer exponentiellen Abnahme der TP-Konzentrationen während der Frühjahrszirkulation führte – von $0,42 \text{ mg L}^{-1}$ im Jahre 1988 bis auf $0,17 \text{ mg L}^{-1}$ in den Jahren 1998-2001. Dieser Wert lag allerdings noch zu hoch, um zu einer P-Limitation des Algenwachstums zu führen. Seine weitere Verminderung allein durch Sanierungsmaßnahmen war nur sehr langsam, innerhalb von Jahrzehnten, zu erwarten. In den Jahren 1998 und 1999 durchgeführte Untersuchungen zur P-Bilanz ergaben, dass der P-Haushalt des Sees durch die P-

Rücklösung aus den Sedimenten dominiert wird (Abarchaline et al. 2000, Gonsiorczyk et al. 2000, Koschel et al. 1999a).

Durch seine stadtnahe Lage steht der Tiefwareensee im öffentlichen Interesse von Anwohnern, Berufsfischern, Anglern und Touristen. Um die Nutzungsmöglichkeiten des Sees innerhalb weniger Jahre zu ermöglichen bzw. zu erweitern, war eine Restaurierung erforderlich. Nach Vorversuchen mit unterschiedlichen Fällmitteln wurde die Anwendung eines Al-haltigen Fällmittels zur dauerhaften P-Festlegung im Sediment des Tiefwareensees empfohlen (Koschel et al. 1999b).

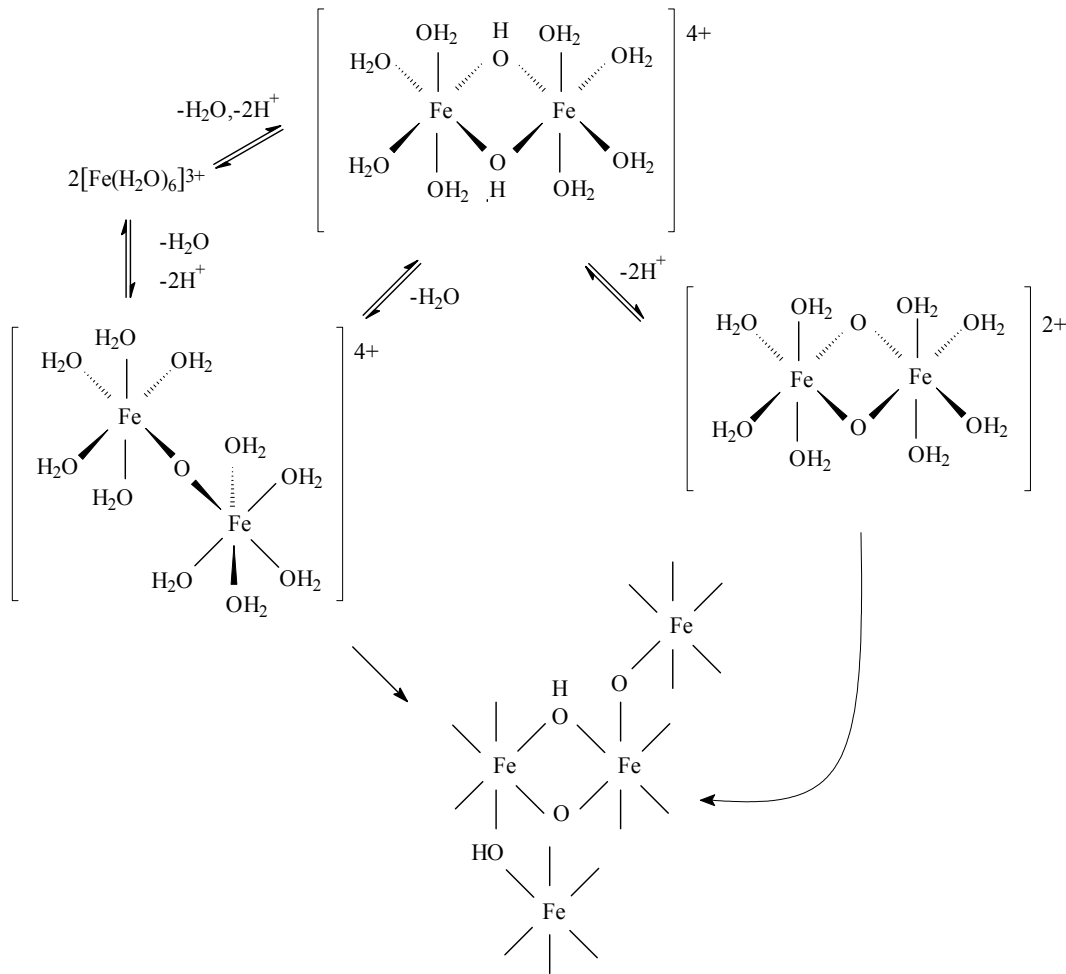
2.2 Angewandte Fällmittelkombinationen

2.2.1 Aluminium und Calciumhydroxid

Beim Ganzseeexperiment am Tiefwareensee wurden die Fällmittel NaAl(OH)_4 -Lösung (HTFIX alkalisch (10 %) der Firma BRENNTAG GmbH, Dichte $1,469 \text{ g cm}^{-3}$, $151,3 \text{ g Al}^{3+} \text{ L}^{-1}$) und Kalkmilch (Ca(OH)_2 der Rüdersdorfer Zement GmbH, in der Mischstation vor Ort zu 30 % suspendiert in Seewasser) eingesetzt.

2.2.2 Depotstoffe

Es wurden zwei Typen von Depotstoffen untersucht: Depot-Fe und Depot-Al/Fe. Die nitratbindende Matrix beider Typen ist ein Fe(III)-hydroxidsol, das aus einer sauren wässrigen Lösung von $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ durch stufenweise Zugabe einer in Wasser suspendierten Laugenmischung (KOH , Ca(OH)_2) bis zum Erreichen von pH 8 bei Anwesenheit von H_2O_2 synthetisiert wird (Panning et al. 2001). Die chemische Bildung des Eisen(III)-hydroxidsols mit ausgeprägten aktiven Oberflächeneigenschaften tritt als Folge von Kondensationsreaktionen auf, die nach folgendem Schema beschrieben werden können:



Diese Kondensationserscheinungen, bei denen Oxo- und Hydroxo-verbrückte Aggregate entstehen, sind für Aquaeisenkomplexe typisch: Die Kondensation führt über Kolloide schließlich zu schwerlöslichen Eisenoxid-Hydraten, Eisenhydroxiden der Zusammensetzung FeOOH (Goethit) bis $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Ferrihydrit).

Die physikochemischen Eigenschaften von Eisenhydroxiden als thermodynamische Senke für simultan vorliegende ionogene Stoffe wurden intensiv untersucht (Dzombak & Morel 1990). Für das Verständnis und die Modellierung der Sorptionsmechanismen bietet die Oberflächenkomplexierungstheorie eine adäquate Grundlage. Als Basisgrößen dieser Theorie werden vor allem die spezifische Oberfläche sowie die Oberflächenladung des Feststoffes benötigt. Die Oberflächenladung ist bei Eisenhydroxiden variabel, denn die Hydroxylgruppen an der Oberfläche wirken in Abhängigkeit vom pH-Wert als Säure- oder als Basegruppe, so dass bei niedrigem pH-Wert durch Anlagerung von Protonen positive, bei hohem pH-Wert durch Dissoziation von Protonen negative Oberflächenladungen entstehen. Ein grundlegender Parameter zur Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften ist daher der Ladungsnullpunkt

(isoelektrischer Punkt), der bei reinem Eisenhydroxid zwischen pH 7,9 und 8,1 liegt. Sinkt der pH-Wert unter 8, steigt die Anzahl der positiven Ladungsplätze an. Im Hinblick auf den Depotstoff Depot-Fe wird damit die starke Anreicherung der Fe-Oxyhydratmatrix mit negativ geladenen Nitrationen erklärlich, da die chemische Synthese stufenweise einen pH-Bereich von 2 – 8 durchläuft (Kretschmer, pers. Mitteilung).

Die entstandene Suspension hat ein Masseverhältnis $\text{NO}_3^- : \text{Fe}^{3+} : \text{Ca}^{2+}$ von 1:1,3:0,7. Beim Depotstoff Depot-Al/Fe kommt in Analogie eine Mischung von Eisen(III)- und Aluminiumnitrat im Verhältnis 1:2 (mg Fe: mg Al) zum Einsatz, wobei als Obergrenze 80 % des Fe durch Al ersetzt werden können.

2.3 Experimente

2.3.1 Ganzseeexperiment am Tiefwareensee

Die Fällmittelzugabe am Tiefwareensee begann im Juli 2001 und erfolgte mit Hilfe einer an der tiefsten Stelle des Sees installierten Tiefenwasserbelüftungsanlage (Tibean) direkt ins Hypolimnion (Gonsiorczyk et al. 2003, Koschel et al. 2005b). Die Austrittsöffnung befand sich in einer Tiefe von 11 m. Die Fällmittel wurden mit einem Transportponton chargenweise vom Ufer zur Anlage gefahren. Über die Kopplung des Fällmittel-Austrittsventils mit einer pH-Sonde wurde die Fällmitteldosierung so gesteuert, dass im Mischtopf der Tibean keine pH-Werte > 11 auftraten. Die durchschnittliche Zugabegeschwindigkeit lag bei 300 L h^{-1} .

Die Applikation wurde während der Sommerstagnation in mehreren Zyklen durchgeführt. Auf 2 Wochen Fällmittelzugabe folgten jeweils 2 Wochen Belüftung (Anlagenbetrieb ohne Fällmittelzugabe). Ziel der Belüftung war eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Fällmittel im Hypolimnion sowie ein verzögertes Auftreten anoxischer Bedingungen im Tiefenwasser. Der Zyklus wurde mit einer 2wöchigen Sedimentationsphase ohne Anlagenbetrieb abgeschlossen (Tab. 2-3).

Tab. 2-3: Betriebszeiten der Tibeau und Menge der eingebrachten Chemikalien. Bezug für die Mengenangaben in g m^{-2} ist die Sedimentfläche unterhalb von 10 bzw. 12 m.

Datum	Betrieb	zugegebene Mengen			
		HTFIX [t]	g Al ³⁺ m ⁻²	Ca(OH) ₂ [t]	g Ca ²⁺ m ⁻²
2001					
17.07.-28.07.	Zugabe	114	19-26		
28.07.-13.08.	Belüftung				
27.08.-18.09.	Zugabe			45	40-54
18.09.-06.10.	Belüftung				
2002					
21.05.-24.05.	Belüftung				
24.05.-09.06.	Zugabe	122,46	21-28		
09.06.-23.06.	Belüftung				
05.07.-08.07.	Belüftung				
08.07.-27.07.	Zugabe			43,5	39-52
27.07.-09.08.	Belüftung				
23.08.-26.08.	Belüftung				
26.08.-19.09.	Zugabe	115,48	19-26		
19.09.-10.10.	Belüftung				
2003					
29.05.-03.06.	Belüftung				
03.06.-20.06.	Zugabe	118,22	20-27		
20.06.-04.07.	Belüftung				

18.07.-21.07.	Belüftung				
21.07.-14.08.	Zugabe			42,36	38-51
14.08.-29.08.	Belüftung				
16.09.-18.09.	Belüftung				
18.09.-07.10.	Zugabe	118,5	20-27		
07.10.-19.10.	Belüftung				
2004					
08.07.-12.07.	Belüftung				
12.07.-27.07.	Zugabe	114,18	19-26		
27.07.-09.08.	Belüftung				
21.08.-23.08.	Belüftung				
23.08.-10.09.	Zugabe			42,96	38-52
10.09.-17.09.	Belüftung				
2005					
27.05.-01.06.	Belüftung				
01.06.-16.06.	Zugabe	111,36	19-25		
16.06.-22.06.	Belüftung				
Zugabemengen insgesamt		814,2	137-186	173,82	154-209

Die Mengenangaben für die Aluminat-Zugabe im Jahr 2004 sind aufgrund von Unregelmäßigkeiten bei der Applikation nicht gesichert.

Die Probenahmestelle P1 befindet sich 50 m in nördlicher Richtung von der Tibeau entfernt im tiefsten Becken des Sees (Tiefe ca. 23 m). Ein weiterer Probepunkt P2 liegt 200 m nördlich davon bei einer Wassertiefe von 20 m (Abb. 2-1).

Die Voruntersuchungen in den Jahren 1998 und 1999 wurden am Punkt P1 monatlich im Wasser und vierteljährlich im Sediment vorgenommen. Seit Beginn der Restaurierung 2001 wurde das Wasser des Sees am Punkt P1 monatlich und während der Sommerstagnationsperioden jeweils 14tägig beprobt. Um die Einmischung der Fällmittel zu verfolgen, wurden zusätzlich am Punkt P2 im Sommer parallel Sondenmessungen durchgeführt sowie monatlich wasserchemische Parameter analysiert. Sedimentuntersuchungen fanden an P1 in zeitlichem Zusammenhang mit der Fällmittelzugabe seit 2001 mindestens 3mal jährlich, seit 2003 zusätzlich am Punkt P2 statt. In den Jahren 2001 und 2002 wurde jeweils am Ende der Sommerstagnation die horizontale Variabilität von Sedimentprofilen an 7 Messpunkten in unterschiedlichen Wassertiefen aufgenommen.

2.3.2 Laborversuche mit Depotstoffen

Bei einem Versuch an ungestörten Sedimentkernen des Globsoowsees wurde vom 12.06. bis 16.07.2001 die Zugabe von Depotstoffen im Vergleich sowohl zur Einzeldosierung der Inhaltstoffe als auch zu Kontrollen untersucht. Mit einem Jenkins-Sampler wurden Sedimentkerne (\varnothing 5 cm) gestochen. Von 8 Sedimentkernen wurden jeweils zwei mit Depot-Fe, Depot-Al/Fe bzw. mit den Einzelkomponenten der Suspension (d.h. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Lösung und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Suspension ohne stufenweise Synthese) in einer Dosis von 50 g N m^{-2} versetzt, zwei dienten als Kontrolle. Es folgte eine 5wöchige Inkubation aller Kerne bei Standorttemperatur (13°C) und unter Lichtausschluss. SRP , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 wurden im überstehenden Wasser als Startwerte vor der Fällmitteladdition sowie wöchentlich nach der Behandlung gemessen. Um eine Gradientenbildung innerhalb der Wassersäulen zu verhindern, wurde das überstehende Wasser jeweils unmittelbar vor der Probenahme durch vorsichtiges Umrühren mit einem Glasstab homogenisiert.

Der Einfluss der Nitratbehandlung auf die Methanbildung konnte in einem dreimonatigen Test (19.02. – 16.07.2002) nachgewiesen werden: Gasdicht verschließbare Flaschen wurden jeweils mit 40 mL Feuchtsediment vom Globsoowsee (0-20 cm) und 57 mL entgastem und sterilisiertem Standortwasser befüllt, so dass ein Gasvolumen von 40 mL verblieb. Dabei wurde das Wasser teilweise mit verschiedenen Mengen Depot-Al/Fe (50 bzw. 25 g N m^{-2} , hier entsprechend $1,25$ bzw. $0,6 \text{ mg N mL}^{-1}$ Feuchtsediment) sowie in weiteren Versuchsansätzen (einschließlich der Kontrollen) zusätz-

lich mit Glukose (0,02 mM) versetzt. Alle Ansätze wurden dreifach ausgefertigt und inkubiert. Die Methanbildungsrate wurde als Anstieg der CH_4 -Konzentration im Gasraum mehrfach während der Inkubationszeit gemessen.

Ein weiterer Standversuch mit ungestörten Sedimentkernen des Globowsees fand vom 19.02. - 11.03.2002 statt und diente vor allem der Aufklärung des Einflusses von Depotstoff auf O_2 -Zehrung und Redoxpotenzial: Von 6 Sedimentkernen aus dem Globowsee wurden je 2 mit 2,5 bzw. mit 12,7 g N/m^2 Depot-Al/Fe- Suspension versetzt. Bis zum vollständigen Verbrauch von O_2 erfolgten stündliche Messungen von O_2 und Redoxpotenzial, später in größeren Abständen. Zusätzlich wurden an vier Terminen (19.02., 22.02., 01.03. und 11.03. 02) SRP , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 im überstehenden Wasser analysiert.

2.3.3 Enclosureexperiment

Die Enclosure-Anlage war im Dagowsee an einer Stelle mit 8 m Tiefe installiert. Sie bestand aus vier Becken von jeweils 10 m Durchmesser, die zum Sediment hin offen waren, deren Wände jedoch in den Seegrund eingelassen waren, so dass jeweils eine 8 m lange Wassersäule von 10 m Durchmesser separiert war (Dittrich et al. 1997).

Am 21.06.2002 wurde nach Einstellung der sommerlichen Temperaturschichtung in zwei Enclosure-Becken vor Ort angesetzte Depot-Fe-Suspension mit Hilfe eines Fallrohres gleichmäßig auf der Wasseroberfläche verteilt (50 g N m^{-2}), die beiden anderen Becken blieben als Kontrollen unbehandelt. Während der Sommerstagnation 2002 erfolgten monatliche Beprobungen der Sedimente (NO_3^- , SRP , NH_4^+ , SO_4^{2-} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ im Porenwasser, CH_4 und Phosphataseaktivität im Feuchtsediment, sowie Zusammensetzung der Trockensubstanz). Eine weitere Probenahme fand zu Beginn der Sommerstagnation 2003, also 1 Jahr nach der Behandlung statt. Pro Enclosure-Becken wurden mit einem Uwitec[®]-Sampler jeweils 3 Sedimentkerne entnommen, vor Ort in 2-cm-Abschnitte geschnitten und kühl und dunkel (Standortverhältnisse) ins Labor transportiert. Mit Hilfe von Sedimentfallen (2 Säulen von 40 cm Länge und 29 cm^2 Fläche je Enclosure) wurden während der Fällung (21.06.-02.07.02) die Sedimentationsraten gemessen.

2.4 Analytische Methoden

2.4.1 Analysemethoden zur Wasseruntersuchung

Leitfähigkeit, pH-Wert und O_2 -Konzentration im Wasser wurden jeweils vor Ort mittels Sonden der Fa. WTW (Weilheim, Deutschland) gemessen. Die Sichttiefe wurde mit einer Secchi-Scheibe (\varnothing 28 cm) ermittelt. Die Entnahme der Wasserproben aus unterschiedlichen Tiefen erfolgte mit einem Fallschöpfer nach Friedinger (Fa. Limnos, Lohmar, Deutschland). In Tab. 2-4 sind die angewandten Methoden zur chemischen Analyse der Wasserinhaltsstoffe zusammengestellt.

Tab. 2-4: Angewandte chemische Analysemethoden zur Wasseruntersuchung

Parameter	Methode		Gerät
Alkalinität	Titration mit 0,1 N HCl		Titriprocessor 686, Metrohm, Schweiz
CaCO₃	Infrarotgasanalyse		Infralyt 1211, Junkalor Saxon, Deutschland
SO₄²⁻	ionenchromatographisch		DX-100 mit Leitfähigkeitsdetektor, Dionex, USA
PO₄³⁻	Photometrische Bestimmung	als Phosphormolybdänblau (695 nm) nach Reduktion mit SnCl ₂	FIA Star 5010, Foss Tecator, Schweden
NO₂⁻/NO₃⁻		Reduktion von NO ₃ ⁻ mit Cd, Diazotierung mit Sulfanilamid und Kupplung mit N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin (540 nm)	
NH₄⁺		NH ₃ -Abtrennung durch Gas-Diffusions-Membran, Nachweis über Indikator (590 nm)	
Ca²⁺		Komplexbildung mit Cresolphthalein (540 nm)	

Al³⁺	Photometrische Bestimmung	Komplexbildung mit PCV (590 nm, siehe auch Kap. 3.1.2)	FIA compact, MLE Dresden, Deutschland
TP		Aufschluss mit K ₂ S ₂ O ₈ im Autoklaven (134 °C, 30 min), dann analog PO ₄ ³⁻	
TN		Aufschluss mit Oxisolv im Autoklaven (120 °C, 45 min), dann analog NO ₂ ⁻	

2.4.2 Methoden zur chemischen Sedimentanalyse

Je Probenahme und Untersuchungspunkt wurden mit einem Sedimentstecher 2-3 Sedimentkerne gestochen, kühl und dunkel (Standortverhältnisse) ins Labor transportiert, in Zentimeter-Schichten geschnitten und schichtweise homogenisiert. Je Teilprobe wurde Feuchtsediment für die Ermittlung der CH₄-Konzentration (2 x 2 mL) mit NaOH-Lösung (2,5 %) fixiert und für die Messung der CH₄-Bildungsrate (3 x 4 mL) (Casper 1992) bzw. der Phosphatase-Aktivität (4 x 0,5 mL) bei Standorttemperatur temperiert. Zweimal 1,5 g Feuchtsediment wurde zur Bestimmung der P-Bindungsformen eingewogen und der Rest für Porenwassergewinnung und Ermittlung des Wassergehalts und der Anteile an organischer Substanz bzw. Carbonat aufgeteilt.

Das Interstitialwasser wurde durch Zentrifugieren (5 min; 13000 g; 4 °C) des Feuchtsediments und anschließendes Filtrieren (CN-Filter, 0,45 µm) des Überstands gewonnen.

Die Konzentrationen von SRP wurden gemäß der Phosphor-Molybdänblau-Methode nach Murphy & Riley (1962) photometrisch an einem Photometer Nanocolor® 300 D (Macherey & Nagel, Deutschland) analysiert. Die Kalkulation der P-Diffusionsraten erfolgte analog zu Gonsiorczyk et al. (1997) anhand der SRP-Gradienten an der Sedimentoberfläche nach dem 1. Fick'schen Gesetz:

$$J = \frac{dc}{dz} * \phi^2 * \frac{D}{1,28} \quad (\text{Gleichung 2-1})$$

J Diffusionsrate [mg m⁻² d⁻¹]

$\frac{dc}{dz}$	linearer Konzentrationsgradient [mg m^{-4}]
ϕ^2	Porosität [m^3 Porenwasser m^{-3} Feuchtsediment]
D	Diffusionskoeffizient für H_2PO_4^- , der unter den gegebenen pH-Verhältnissen dominierenden P-Spezies, [$\text{m}^2 \text{d}^{-1}$], temperaturabhängig interpoliert nach Daten von Li & Gregory (1974).

Die Konzentrationen von SO_4^{2-} und NO_3^- im Porenwasser wurden analog zu den Analysen der Wasserproben (Tab. 2-4) bestimmt. Die NH_4^+ -Konzentrationen wurden ionenchromatographisch (DX-100, Leitfähigkeitsdetektor, Dionex, USA) und die CH_4 -Konzentrationen am Gaschromatographen (GC-14A, Flammenionisationsdetektor, Shimadzu, Japan) ermittelt. Fe^{2+} wurde photometrisch als Phenanthrolin-Komplex (DIN 38406) am Photometer Spekol 221 (Carl Zeiss Jena, DDR) nachgewiesen, Fe^{3+} analog nach Reduktion mit Ascorbinsäure. Die O_2 -Konzentrationen im Wasser über den Sedimentkernen wurden mit der Messsonde Oxi 320 der Firma WTW (Weilheim, Deutschland), pH-Wert und Redoxpotenzial an einem Digital-pH/mV/Thermo-Meter DAM-1 der Toepffer Lab Systems (Göppingen, Deutschland) mittels Mikro-pH-Elektrode PH-1M bzw. Mikro-Redoxelektrode RED-1M gemessen.

Die Trockenmasse (TM) wurde durch Trocknen des Feuchtsediments bei 105°C ermittelt (DIN 38 414 S2). Der Gehalt an organischen Bestandteilen ergab sich unter Bezug auf die Trockenmasse aus dem Glühverlust nach zweistündigem Glühen bei 550°C (DIN 38 414 S3) und der Anteil an CaCO_3 aus dem Glühverlust bei 900°C (2 h, Mothes 1980).

Der TP-Gehalt wurde nach Aufschluß des bei 550°C geglühten Sediments (ca. 5 mg) mit 20 ml $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Lösung (50 g L^{-1}) im Autoklaven (Varioklav Typ 400 H+P Labortechnik GmbH Oberschleißheim, Deutschland, 30 min, 134°C) als SRP ermittelt.

Zur Aufklärung der P-Bindungsformen im Sediment wurde das Fraktionierungsverfahren nach Psenner et al. (1984), modifiziert nach Hupfer et al. (1995) angewendet. Dabei wird das Frischsediment einer stufenweisen Extraktion unterworfen. In Tab. 2-5 sind Extraktionsmittel und -zeiten sowie die jeweils erwarteten P-Bindungsformen aufgelistet. Die Bestimmung von TP in den Extrakten erfolgte nach

Aufschluß mit $K_2S_2O_8$. Der nichtreaktive Phosphor (NRP) wurde nur in der NaOH-Fraktion (NaOH-NRP) als Differenz aus TP und molybdatreaktivem Phosphor (SRP) ermittelt.

Tab. 2-5: Extraktionsverfahren nach Psenner et al. (1984), modifiziert nach Hupfer et al. (1995)

FRAKTION	EXTRAKTIONSMITTEL / ZEIT	P-BINDUNGSFORM
NH₄Cl-TP	1 M NH ₄ Cl / 0.5 h	Im Porenwasser gelöste und labil adsorbierte Phosphate, sofort verfügbarer P
BD-TP	0.11 M Na ₂ S ₂ O ₄ /NaHCO ₃ / 0.5 h (40 °C)	Reduktiv lösliche Phosphate, hauptsächlich an Fe und Mn gebunden
NaOH-SRP	1 M NaOH / 16 h	Basenlösliche Phosphate, vorrangig an Metalloxide (Al, Fe) gebunden
NaOH-NRP		Organisch gebundener P (in Mikroorganismen und Detritus, Poly-P, huminstoffgebunden)
HCl-TP	0.5 M HCl / 16 h	Säurelösliche Phosphate (Carbonate, Apatit)
Rest-P		Refraktärer organischer Phosphor

Mit den im Laufe der Restaurierung zunehmenden Al-Gehalten in den Sedimentproben vom Tiefwareensee gab es Probleme bei der P-Bestimmung in den NaOH-Extrakten: Bei dem für die P-Bestimmung erforderlichen Ansäuern mit HNO₃ bildete sich ein Niederschlag von Al(OH)₃. Wurde die Säure stufenweise zugesetzt, so fiel ab pH 7 Al(OH)₃ als flockiger weißer Niederschlag, der viel P bindet und sich auch bei weiterer Säurezugabe nicht wieder auflöste. Scheinbar erfolgte durch Anlagerung von Huminsäuren (gelbliche Verfärbung des Niederschlags) eine Stabilisierung des Präzipitats. Wurde die zum Überschreiten des Neutralpunktes erforderliche Säuremenge im Ganzen zugegeben, so löste sich der Al(OH)₃-Schleier rasch wieder auf. Huminsäuren fallen im Säuren langsamer aus und binden nur eine vernachlässigbar geringe Menge P (bräunliche Schlieren nach ca. 10 min). Deshalb war es wichtig, die Säurezugabe im NaOH-Extrakt sehr zügig durchzuführen und die homogenen Proben sofort für die SRP-Messung und den Aufschluss abzufüllen.

2.4.3 Enzymaktivitäten

Die Aktivität des Exoenzyms Phosphatase im Sediment wurde über das durch P-Abspaltung aus dem Modellsubstrat 4-Methylumbelliferylphosphat-diNatriumsalz (MUF-P) hydrolysierte 4-Methylumbelliferon (MUF) detektiert, welches bei 450 nm fluoresziert (Anregungswellenlänge: 365 nm) (Hoppe 1993, Marxsen et al. 1998). Die MUF-Freisetzungsraten ergaben nach Zugabe unterschiedlicher Mengen MUF-P (50, 200, 500 und 750 μmol) zu jeweils 0,5 mL Feuchtsediment, das in 4 mL filtriertem und sterilisiertem Standortwasser suspendiert wurde (15 min Inkubation, Fixierung mit Ammonium-Glycin-Puffer und 3 min kochendem Wasserbad, 4 Parallelen je Probe und Versuchskonzentration), charakteristische Sättigungskurven. Aus diesen konnten mit Origin[®] Version 6.1 die maximale Sättigungsrate V_{max} sowie die Michaelis-Menten-Konstante K_m errechnet werden. K_m ist die Restkonzentration an Substrat bei halbmaximaler Wachstumsrate und gilt als Maß für die Substrataffinität. Je kleiner K_m , umso höher ist die Substrataffinität.

2.5 Toxizität und Analyse von Aluminium

2.5.1 Aluminium-Toxizität

Al ist mit 82 g kg^{-1} (entsprechend 8 %) nach O (474 g kg^{-1} ; 46 %) und Si (282 g kg^{-1} ; 26 %) das dritthäufigste Element und das am weitesten verbreitete Metall in der Lithosphäre (Atwood & Yearwood 2000). Es kommt in der Natur ausschließlich oxidisch gebunden als Feldspat ($\text{M}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) und Glimmer ($\text{M}_5[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$) sowie in deren Verwitterungsprodukten, den Tonen (z.B. Kaolinit $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$), vor. Bekannt sind weiterhin Korund (Al_2O_3), Edelsteine (durch Verunreinigungen anderer Oxide gefärbte Al_2O_3 -Kristalle) oder der technisch bedeutsame Bauxit ($\text{AlO}(\text{OH})$) (Holleman-Wiberg 1976).

Trotz seiner großen natürlichen Verbreitung hat Al keine bekannte essentielle biologische Funktion. Die toxische Wirkung von Al auf Fische wurde jedoch bereits 1915 von Thomas (zitiert in Burrows 1977) beschrieben. Für den Menschen scheint die gesundheitliche Bedeutung von Al auf Spezialfälle beschränkt, nämlich wenn Al direkt in die Blutbahn eingebracht wird: So verursachte die Verwendung Al-kontaminierter

Dialyselösungen die schwere Hirnerkrankung Dialyseenzephalopathie. Ein weiteres, rein klinisches Problem stellt die Verabreichung Al-kontaminierter Infusionslösungen dar, die zu Osteomalazie und Leberschädigungen bei den betroffenen Patienten führte. Ein Anfang der 90er Jahre stark diskutierter und umstrittener Zusammenhang zwischen Al-Gehalten des Trinkwassers und dem Auftreten der Alzheimer-Krankheit ist nicht bewiesen worden (Übersichten bei Wilhelm & Dieter 1991, Berend et al. 2003).

Die meisten Toxizitätsstudien an Pflanzen und Wasserorganismen sind unter dem Blickwinkel der Versauerungsproblematik angefertigt worden. Erhöhte Emissionen von Schwefel- und Stickstoffverbindungen hauptsächlich aus Verkehr und Energiewirtschaft führen seit den 1950er Jahren zu einer Versauerung von Luft, Gewässern und Böden. Anhaltende Säureeinträge erschöpften teilweise die Pufferkapazitäten der natürlichen Systeme und führten zu pH-Erniedrigung und zur Erosion von Mineralien. In diesem Zusammenhang wurden toxische Wirkungen von freigesetztem Al^{3+} auf Pflanzenwurzeln (als Ursache für Waldsterben) und Wasserorganismen beschrieben (Dobbs et al. 1989, Havas & Rosseland 1995). Die Ergebnisse dieser Studien sind sehr vielfältig und nicht ohne weiteres auf die Seenrestaurierung zu übertragen. Häufig wurden sie in Weichwasserseen oder -flüssen mit geringem Säurebindungsvermögen durchgeführt.

Um eine Vergleichbarkeit zu ermöglichen, muss geklärt werden:

- Welche biologischen Funktionsstörungen sind direkt auf Al zurückzuführen und
- welche indirekt sowie
- welche Mechanismen liegen den beobachteten Symptomen zugrunde?

Wood (1995) bewies, dass Al Bodenbakterien schädigt, indem es deren Nährstoffaufnahme, z.B. von P, behindert. Außerdem bindet Al an die DNA, was schließlich zum Vitalitätsverlust der betroffenen Zellen führt.

In aquatischen Systemen wurden Algen und Zooplankton untersucht; die schwersten Schäden erlitten jedoch Fische, und anhand von Fischvergiftungen wurden die Toxizitätsprozesse am ausführlichsten diskutiert. Als Testkriterien wurden Wachstum, Verhalten, Bruterfolg oder Al-Einlagerungen in Geweben bewertet. Die Sensitivität der Fische gegenüber Al variierte mit deren Lebensalter und Größe und mit der chemischen Zusammensetzung des Gewässers. Am häufigsten wurden die Kiemen ge-

schädigt und dadurch die Atmung und Osmoseprozesse beeinträchtigt (Ingersoll et al. 1990, Buckler et al. 1995, VanSickle et al. 1996, Berntssen et al. 1997, Exley et al. 1997, Rosseland et al. 2001, Andrén 2003).

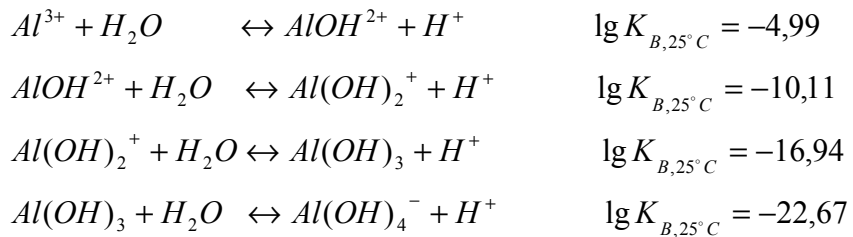
Für die akute Al-Toxizität bei Fischen werden verschiedene Mechanismen diskutiert:

1. $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Flocken verkleben die Kiemenoberfläche mechanisch, beeinträchtigen so den Gasaustausch und können zum Erstickten führen (Baker & Schofield 1982).
2. Exley et al. (1991) beschreiben die Schädigungen in einem zweistufigen Mechanismus, bei dem sich zuerst die positiv geladenen hydratisierten $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ionen ionogen an der negativ geladenen Kiemenoberfläche anlagern. Dadurch büßt das Kiemenepithel seine Funktion als Ionenschranke ein. Die daraus resultierenden Störungen im osmotischen Ionenaustausch forcieren Nekrosen, Verschorfungen und Absterben der Kiemenzellen.
3. Die negativ geladene Kiemenoberfläche stellt den Kern für eine Al-Polymerisation dar, d. h. die Kiemen werden durch die wachsenden Polymere verstopft. Dadurch werden der Wasseraustausch an den Kiemen behindert und die Diffusion von Gasen und Ionen erschwert, was zur Hypoxie führt. Dieser Mechanismus wird vorwiegend unter Bedingungen ablaufen, die die Al-Polymerisation begünstigen, also bei pH-Werten zwischen 5 und 6, vor allem bei einem raschen Anstieg des pH in diesem Bereich, wie er beispielsweise beim Einströmen eines sauren Zuflusses in ein anderes Gewässer auftritt (Pó-léo 1995).
4. Im Gegensatz zu 3. trat in einer anderen Studie die stärkste Al-Toxizität bei einem pH von 6,5 auf. Es wird angenommen, dass kleine ungeladene $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Polymere in die Schleimschicht auf den Kiemen eindringen und sich mit den darin enthaltenen Proteinen und Kohlehydraten über Oxo- und Hydroxo-Brücken verbinden. Dadurch verändern sie das Fließ- und Diffusionsverhalten des Schleims und können Atmung und Ionenaustausch beeinträchtigen, bis zum Erstickten. Entscheidend für diesen Mechanismus ist also nicht die Menge des auf der Kiemenoberfläche abgelagerten Al, sondern seine Bindungsstärke (Exley et al. 1996).

Maßgebend für die Giftwirkung eines Stoffes ist seine Bioverfügbarkeit, d.h. die Menge, die tatsächlich in den Organismus aufgenommen und für diesen verfügbar gemacht werden kann. Aus den dargestellten Toxizitätsmechanismen wird deutlich,

dass vor allem die monomeren Al-Spezies bioverfügbar sind. Folglich haben Komplexbildner wie organische Verbindungen (Citrate, Humin- und Fulvinsäuren), F^- oder $Si(OH)_4$ eine mildernde Wirkung auf die Al-Toxizität, da sie die kleinen Ionen maskieren, also in weniger bioverfügbare Verbindungen überführen (Dobbs et al. 1989, Kroglund et al. 2001, Exley et al. 2002).

Großen Einfluss auf die Al-Toxizität hat der pH-Wert. Das Al^{3+} -Ion unterliegt im Wasser einer fortschreitenden Hydrolyse (Gleichgewichtskonstanten aus Pearson et al. 1992):



Die Konzentrationen der dabei gebildeten Al-Spezies können als Funktion des pH dargestellt werden (Abb. 2-3).

Durch die logarithmische Darstellung kann die pH-Abhängigkeit der Konzentrationen der gelösten Al-Spezies als Gerade sichtbar gemacht werden. Um die Vorstellung der Größenordnung zu erleichtern, wurden zwei Konzentrationen in der in der Wasseranalytik üblichen Einheit $mg\ L^{-1}$ eingetragen. Es wird deutlich, dass in dem für kalkreiche Oberflächengewässer relevanten pH-Bereich zwischen 6 und 8 keine positiv geladenen Hydroxide auftreten. Zwischen pH 5 und 6, dem für Weichwässer typischen pH-Bereich, haben die gelösten Spezies ein Konzentrationsminimum, es liegt also hauptsächlich festes $Al(OH)_3$ vor (vergleiche 3. Toxizitätsmechanismus). Bei Unterschreitung von pH 5 treten die monomeren positiv geladenen Al-Hydroxo-Spezies in messbaren Konzentrationen ($> 0,01\ mg\ L^{-1}$) auf, bei Überschreitung von pH 9 Aluminat.

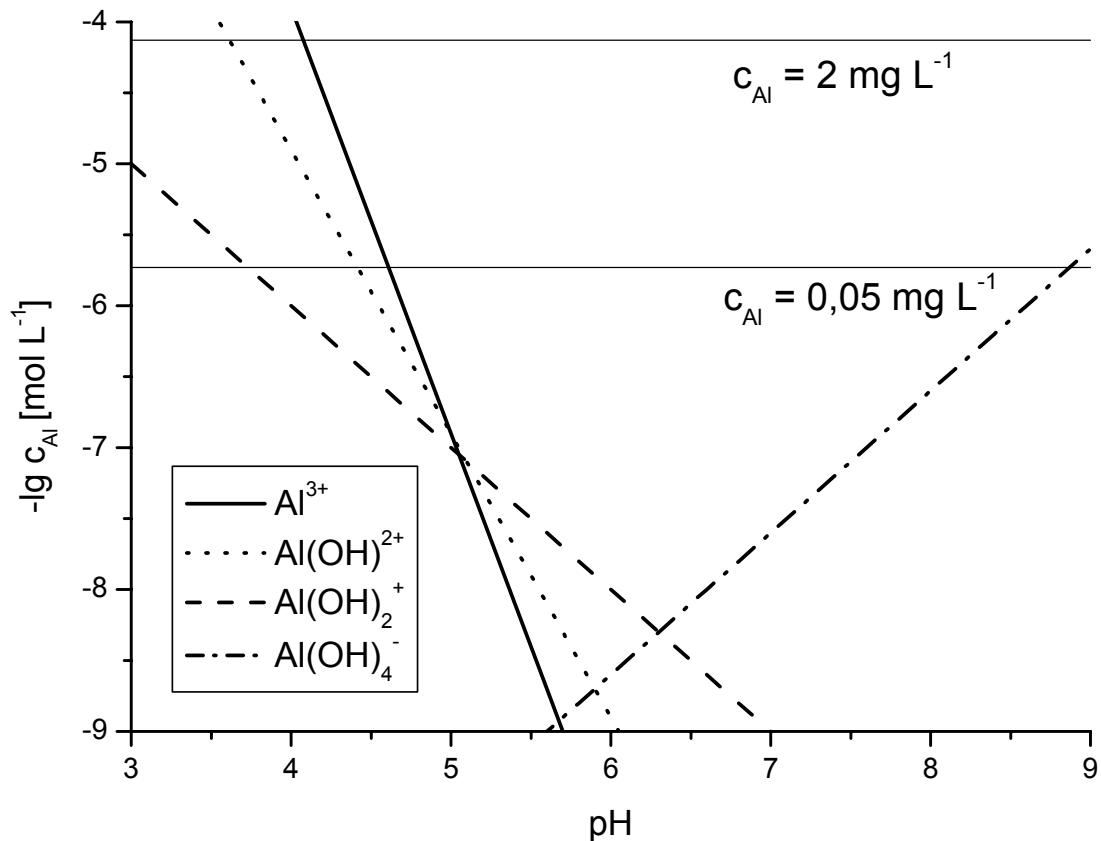


Abb. 2-3: Löslichkeit von Al^{3+} als Funktion des pH im Gleichgewicht mit $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$, Löslichkeitsprodukt von $\text{Al}(\text{OH})_3$ $K_S=10^{-33,9}$ (modifiziert nach Sigg & Stumm 1989).

Bei Toxizitätsbetrachtungen im Zusammenhang mit der Seenrestaurierung sind zudem sowohl der Ort der Fällmittelapplikation als auch die Kinetik der Flockenbildung von entscheidender Bedeutung. So können Fische nicht gefährdet werden, wenn die Applikation in Bereiche erfolgt, die z.B. aufgrund von O_2 -Mangel ohnehin nicht als Fischhabitat geeignet sind.

2.5.2 Analytik und Speziierung von Aluminium

Die quantitative Analyse von Gesamt-Al wird üblicherweise mit der Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) durchgeführt, bei Anwendung der Graphitrohrtechnik (GF-AAS) liegt die Nachweisgrenze bei $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Andere Nachweisverfahren sind die Io-

nenchromatographie (IC), emissionsspektroskopisch mittels ICP (Inductively Coupled Plasma) oder spektrophotometrisch nach vorherigem Aufschluss.

Um eine Information über das bioverfügbare, also toxisch relevante Al zu erhalten, ist die Bestimmung von Gesamt-Al jedoch nicht aussagekräftig. Vielmehr ist es erforderlich, einzelne Spezies zu unterscheiden und zu quantifizieren. Dazu können zweierlei Wege beschritten werden: Erstens die thermodynamische Modellierung und zweitens die Anwendung analytischer Trennverfahren (Tab. 2-6).

Tab. 2-6: Speziierungs-Techniken für Aluminium (nach Clarke et al. 1996)

Thermodynamische Modellierung	Analytische Trennverfahren
Grafische Methoden	<u>Ionenaustausch</u> : Trennung anorganische/organische (negativ geladene) Verbindungen
Computersimulation	<u>Kinetische Diskriminierung</u> : Komplexbildung mit Oxin, PCV, Ferron, CAS oder Aluminon nach Reaktion labiler Spezies gestoppt
	<u>FISE (fluoride ion-selective electrode)</u> : Al ist einziges Metallion, das signifikante F ⁻ -Fraktion bindet
	<u>IC (ionenchromatografisch)</u> : außersphärische Komplexe dissoziieren in Säule, innersphärische nicht; in natürlichen Wässern nicht getestet
	<u>Nach Ionengröße</u> : Filtration, Ultrafiltration, Zentrifugation, Dialyse

Schon sehr früh wurden grafische Methoden und später Computersimulationen genutzt, um über thermodynamische Gleichgewichtskonstanten Aussagen zu Al-Spezies zu treffen (z.B. Hem 1968, Bi et al. 1997, Sullivan & Cosby 1998). Bei deren praktischer Anwendung gibt es aber eine Reihe von Problemen. Die Komplexizität der Al-Chemie erfordert eine große Zahl von Eingangsvariablen. Außerdem sind natürliche Systeme offen, befinden sich also nicht im stationären Gleichgewicht. Exley et al. (1996) wiesen in einem solchen nichtstationären Fall toxische Wirkungen auf

Fische nach, die in den thermodynamisch errechneten theoretischen Konzentrationsbereichen nicht zu erwarten waren.

Die analytischen Trennverfahren liefern operationell definierte Fraktionen, also Fraktionen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Reaktion auf eine bestimmte Behandlung gleichen, jedoch nicht unbedingt in ihrer chemischen Zusammensetzung. Die am häufigsten angewandte Fraktionierung von Driscoll (1984) separiert „acid reactive Al“ mit einem sauren Aufschluss bei pH 1, „monomeric Al“ nach Extraktion mit 8-Hydroxychinolin und „non-labile monomeric Al“ nach Passage eines Kationen-Austauscherharzes. Durch Differenzbildung ergeben sich außerdem die Fraktionen „labile monomeric“ und „acid soluble Al“.

Zur Ermittlung der bioverfügbaren Fraktion sollte das Separierungsverfahren genauestmöglich den Anlagerungsmechanismus an den betroffenen Organismus simulieren. Dem kommen die Verfahren der kinetischen Diskriminierung am nächsten. Diese Verfahren bieten zudem über die photometrische Bestimmung der gebildeten Komplexe den Vorteil einer Direktbestimmung, bei der die ebenso störanfälligen wie zeit- und kostenaufwendigen Aufschlussverfahren eingespart werden können. Neuere Arbeiten z. B. von Hawke & Powell (1994) und Pyrzyńska et al. (2000) bestätigen die Eignung photometrischer Methoden für die analytische Bestimmung der am stärksten toxisch wirkenden monomeren Al-Spezies. Besonders bewährt haben sich FIA-Systeme (flow injection analyzer), bei denen sich exakte Reaktionszeiten mit hoher Reproduzierbarkeit einstellen lassen. Dobbs et al. (1989) kombinierten Studien zur analytischen Al-Speziierung mit Toxizitätstests an *Photobacterium phosphoreum* und mit einem Fisch-Stress-Monitor, der Ventilationsfrequenzen aufzeichnet. Beide Experimente zeigten eine Abhängigkeit der Toxizität von der Speziierung. Die nach kinetisch kontrollierter Reaktion mit Pyrocatecholviolett (PCV) photometrisch bestimmte Konzentration an freiem Al stand in guter Übereinstimmung mit der beobachteten Al-Toxizität. Nach Komplexierung des Al mit F^- , Zitronen- oder Fulvinsäure wurden geringere Konzentrationswerte gemessen, und die toxische Wirkung war geringer.

2.5.3 Photometrische Al-Bestimmung mit PCV

Die Idee der Al-Speziierung mittels kinetischer Diskriminierung impliziert, dass bei hinreichend kurz gewählter Reaktionszeit nur die „labilen“ Al-Spezies zur Komplexbil-

dungsreaktion kommen. Die Einhaltung solch kurzer Reaktionszeiten stellt bei nicht-automatisierten Meßverfahren ein erhebliches Problem hinsichtlich der Reproduzierbarkeit dar, das mit Hilfe kontinuierlich arbeitender Systeme wie beispielsweise FIA überwunden werden kann.

Zur photometrischen Al-Bestimmung wurden verschiedene Komplexbildner verwendet: Oxin und sein Derivat Ferron, Pyrocatecholviolett (PCV), Chromazurol S (CAS) oder Aluminon. Die stärksten Komplexe bildet mit Al das PCV, welches deshalb am besten geeignet ist, um freies oder labil gebundenes Al zu ermitteln. Die PCV-Methode ist in Schweden und den USA eine Standardmethode, eine DIN-Vorschrift ist in Vorbereitung. Bei allen FIA-Verfahren wurde Hexamethylenetetramin als Puffer eingesetzt, als Carrier diente entweder 0,04 M H_2SO_4 oder 0,1 M HCl (Seip et al. 1984, Røgeberg & Henriksen 1985, Røyset 1985, 1986, Fairman et al. 1994, Hawke & Powell 1994, Pyrzyńska et al. 2000).

Die Komplexbildung zwischen PCV und Al ist eine stark pH-abhängige Reaktion, deren pH-Optimum in dem engen Bereich zwischen 6,05 und 6,15 liegt. Ist der pH-Wert höher, so wirkt PCV als pH-Indikator, täuscht also eine höhere Al-Konzentration vor. Bei geringeren pH-Werten verläuft die Komplexbildung unvollständig, und es ergeben sich scheinbar niedrigere Al-Werte. Das bisher verwendete Puffersystem Hexamethylenetetramin hat einen pK_a -Wert von 5,1 und liegt damit relativ weit entfernt vom geforderten pH-Wert 6,1. Bei eigenen Messungen stellte sich heraus, dass selbst sehr kleine Abweichungen von der geforderten Azidität pH 1 der Proben (Schwankungen zwischen 0,08 und 0,12 M HCl) sehr unterschiedliche Extinktionswerte verursachten. Bedingt durch das im allgemeinen hohe Säurebindungsvermögen der hier untersuchten Seen (Alkalinitäten von 2-3 mval L^{-1}) war die Pufferkapazität des Hexamethylenetetramin-Puffers für die Messungen nicht ausreichend. Offensichtlich hatten die bis dato beschriebenen Al-Bestimmungen mit PCV hauptsächlich in Weichwässern, wie sie z.B. für Schweden typisch sind, stattgefunden. Leider sind in den vorliegenden Veröffentlichungen keine Angaben zur Alkalinität der vermessenen Proben zu finden.

Um die Al-Analyse mit PCV auch in Hartwasserseen anwenden zu können, wurde nach einem stärkeren Puffer gesucht. Es zeigte sich, dass Hydroxylamin mit $\text{pK}_a = 5,95$ eine wesentlich günstigere Säurekonstante und damit eine höhere Pufferkapazität als das bisher eingesetzte Hexamethylenetetramin hat (MLE 2003, Wauer et al. 2004).

Hydroxylamin war auch vorher schon in den Reagenzien enthalten, um Störungen durch Fe zu unterdrücken: Da Fe^{3+} bei pH 6 mit PCV ebenfalls einen Farbstoffkomplex bildet und die Al-Bestimmung stören würde, wird das in der Probe enthaltene Fe^{3+} durch Hydroxylamin zu Fe^{2+} reduziert und zusammen mit dem evtl. bereits in der Probe vorliegenden Fe^{2+} als Phenanthrolin-Komplex maskiert.

Die Analysen wurden zunächst an einer FIA-LAB II, später an einer FIA compact (beide MLE Dresden GmbH) durchgeführt. Die Extinktion wurde bei 590 nm an einer Küvette mit 10 mm Schichtdicke bestimmt. Abb. 2-4 zeigt das Fließschema des verwendeten manifolds.

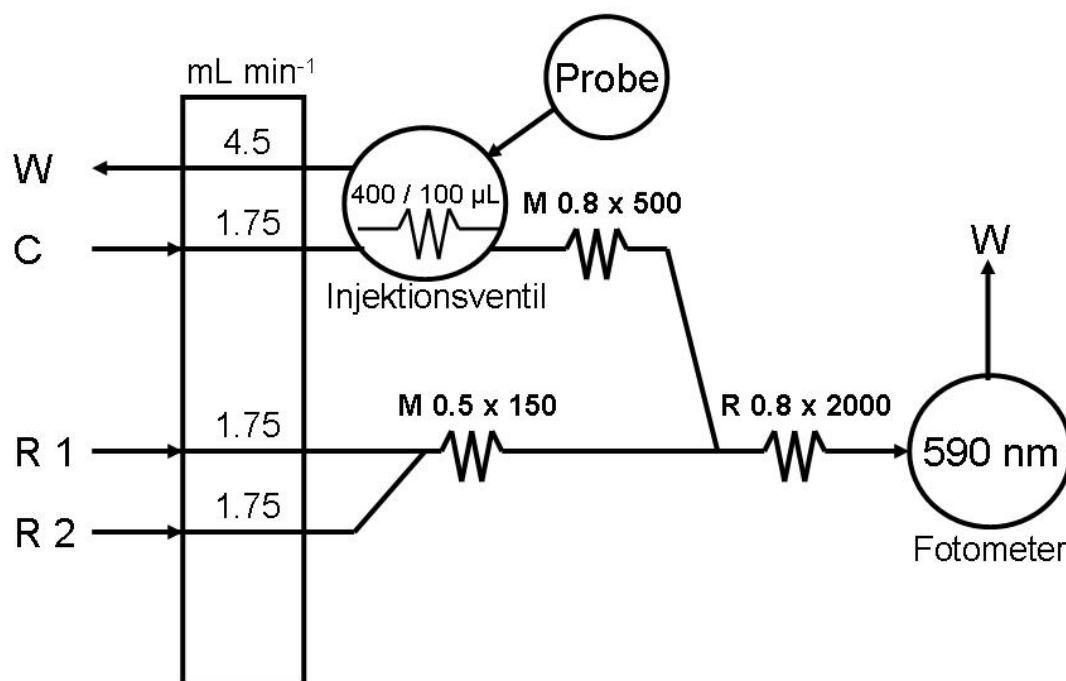


Abb. 2-4: Fließschema des bei der Al-Bestimmung mit PCV eingesetzten manifolds. W-Abfall; C-Carrier; R1-Reagenz 1 (PCV); R2-Reagenz 2 (Puffer). Alle Chemikalienströme werden über Schlauchpumpen mit den angegebenen Geschwindigkeiten gefördert, in Vorsäulen (M Durchmesser x Länge [mm]) gemischt und im Schlauchreaktor R zur Reaktion gebracht. Das Injektionsventil wird je nach Messbereich mit einer 100-µL- bzw. 400-µL-Probeschleife verbunden.

Folgende Chemikalien wurden eingesetzt:

- Carrier – 0,1 M HCl
- Reagenz 1 – 0,3 mM PCV (von FLUKA, p. a. for colourimetry; alternativ ist auch Riedel de Haën möglich) in einer Lösung von 30 g L⁻¹ Brij 35 P (Fluka). Der Zusatz des Netzmittels Brij soll Ablagerungen des in Wasser schwerlöslichen Farbstoffkomplexes im Schlauchreaktor und in der Fotometerküvette vermeiden.
- Reagenz 2 – als Puffer und zur Fe-Maskierung enthält 1,5 M Hydroxylamin-Hydrochlorid, 1 M Ethanolamin und 7 mM 1,10-Phenanthrolin.

Die Wasserproben wurden filtriert (60 µm) und mit 1 mL HCl (10 M) je 100 ml Probe-flüssigkeit angesäuert. Die Lagerung erfolgte in 100 mL-Polyethylenflaschen im Kühl-schrank.

Für die Messungen wurde der Messbereich zwischen 0,05 und 0,5 mg L⁻¹ (Standards 50, 100, 200 und 500 µg L⁻¹) verwendet. Die Bestimmungsgrenze beträgt 0,01 mg L⁻¹. Aus den Standardabweichungen der Kontrollproben ergab sich eine Messunsicherheit von 8 %.

Durch das Ansäuern der Proben erfasst die Methode nicht nur das bei der Probe-nahme vorliegende Al³⁺, sondern auch die säurereaktiven, also die gelösten, mono-meren, labil gebundenen Al-Spezies (Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻, gelöste Komplexe mit F⁻, SO₄²⁻, Si(OH)₄ oder organischen Verbindungen). Das ist für die Überwachung der Konzentration an toxisch relevanten Al-Spezies im Rahmen einer Seenrestaurie-rung sinnvoll, weil damit zusätzlich zu den in situ vorliegenden auch die potenziell toxischen Spezies (z.B. bei einer plötzlichen pH-Schwankung) quantifiziert werden.

3 Anwendung der Fällmittelkombination Al/Ca am Tiefwareensee - Ergebnisse

3.1 Aluminium-Konzentrationen

Wetzel (2001) fand in Süßwasser mit neutralem pH Al^{3+} -Konzentration unter $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Andere Autoren geben Konzentrationen an gelöstem Al unter $100 \mu\text{g L}^{-1}$ in Gewässern mit $\text{pH} > 4$ an (Kaggwa et al. 2001). Die WHO-Richtlinie legt den Grenzwert für Al^{3+} im Trinkwasser mit $200 \mu\text{g L}^{-1}$ fest.

Die Konzentrationen an Al^{3+} in verschiedenen Seen Nord-Brandenburgs und Süd-Mecklenburgs, die mit der oben beschriebenen PCV-Methode erhoben wurden, lagen zwischen 22 und $169 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tab. 3-1). Die höchsten Werte wurden an der Großen Fuchskuhle, einem sauren Moorsee, gemessen.

Tab. 3-1: Jahresmittel der Konzentrationen an gelöstem Al und der pH-Werte in ausgewählten Seen Nord-Brandenburgs und Süd-Mecklenburgs (Untersuchungszeitraum: 09/2003 bis 10/2004).

SEE	AL _{GEL.} [$\mu\text{g L}^{-1}$]	PH	N
Stechlinsee (40 m)	39 ± 24	$7,9 \pm 0,2$	11
Breiter Luzin (40 m)	31 ± 14	$7,2 \pm 2,2$	12
Schmaler Luzin (25 m)	23 ± 10	$7,7 \pm 0,2$	7
Carwitzer Becken (25 m)	24 ± 11	$7,6 \pm 0,2$	7
Tollensesee (20 m)	27 ± 21	$7,9 \pm 0,4$	9
Wanzkaer See Becken 1 (20 m)	23 ± 10	$7,4 \pm 0,1$	9
Wanzkaer See Becken 3 (10 m)	22 ± 09	$7,7 \pm 0,3$	8
Große Fuchskuhle SW-Becken (4 m)	169 ± 59	$5,3 \pm 0,5$	11

Die Erfassung der toxisch relevanten Al-Spezies mit Hilfe der PCV-Methode (Kap. 2.5.3) ermöglicht eine Aussage über mögliche Gefährdungen durch Aluminium während und nach der Fällmittelzugabe am Tiefwareensee. Da die Schichtung während der Restaurierung erhalten blieb, beeinflussten die Fällmittel das Epilimnion nicht

(Abb. 3-1). Die Al-Konzentrationen im Oberflächenwasser lagen unter dem mit $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ von der WHO festgelegten Grenzwert für Al im Trinkwasser.

Im Tiefenwasser erreichten die Al-Konzentrationen jedoch Maximalwerte bis fast 2 mg L^{-1} . Das Maximum der Al-Konzentration wurde während der Aluminatzugabe bis wenige Tage danach im aphotischen, hypolimnischen Bereich in einer Tiefe von 15 m beobachtet. Das ist eine Region, die während der Sommerstagnation durch starken O_2 -Schwund gekennzeichnet war und dadurch als Lebensraum für die meisten höheren Organismen ausschied. Die schnelle Abnahme der Konzentrationen des gelösten Al in tieferen Wasserschichten ist Indiz für die rasche Bildung und Sedimentation der Flocken. Der Jahresgang verdeutlicht außerdem die enge zeitliche Kopplung der Maxima der Al-Konzentration mit den Zugabezyklen.

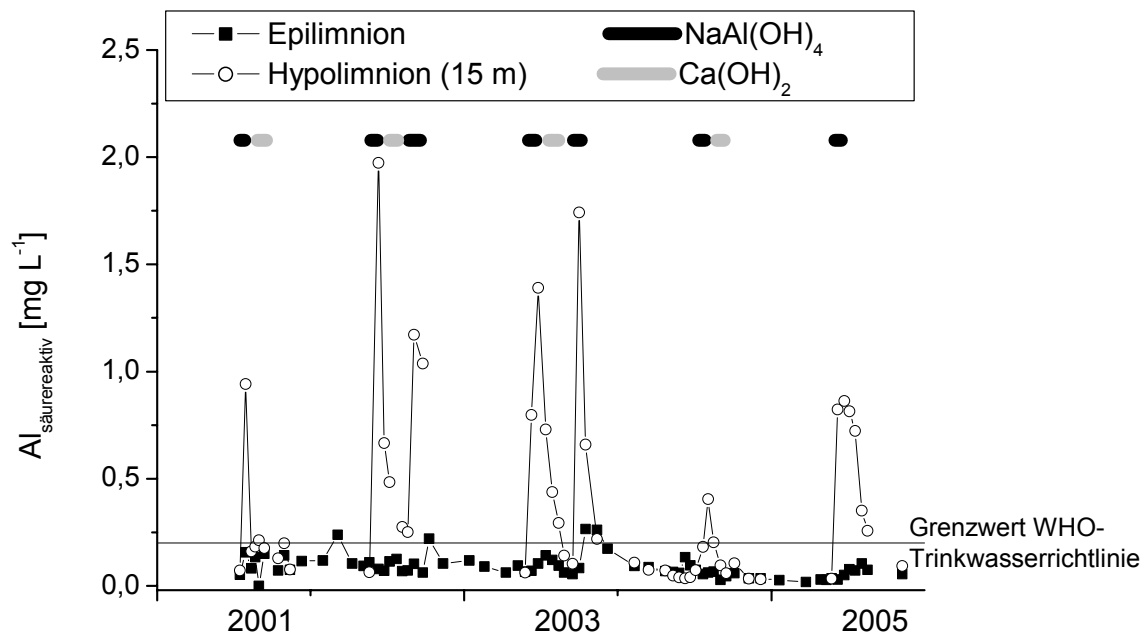


Abb. 3-1: Al-Jahresgänge $[\text{mg L}^{-1}]$ im Tiefwareensee während der Restaurierung.

Durch die hypolimnische Fällmittelzugabe konnten somit Gefährdungen vermieden werden. Darüber hinaus liegen beim Tiefwareensee die pH-Werte in Sedimentnähe um 7, was die Stabilität der gebildeten Flocken garantiert.

3.2 Entwicklung der P-Bilanz des Tiefwareensees

3.2.1 P-Inhalt des Freiwassers

Auf der Grundlage der natürlichen Einträge aus dem Einzugsgebiet sowie der gegebenen morphometrischen Faktoren des Tiefwareensees liegt sein potenziell möglicher Trophiestatus zwischen mesotroph und leicht eutroph. Das entspricht einer mittleren TP-Konzentration von $0,03 \text{ mg L}^{-1}$, einer O_2 -Sättigung im Hypolimnion von 30 % und einer Sichttiefe von 2 m (Koschel et al. 1998b). Ziel der Restaurierungsmaßnahmen ist die langfristige Rückführung des Tiefwareensees zum potenziell möglichen Zustand. In der EU-Wasserrahmenrichtlinie wird äquivalent der Begriff des guten ökologischen Zustands gebraucht.

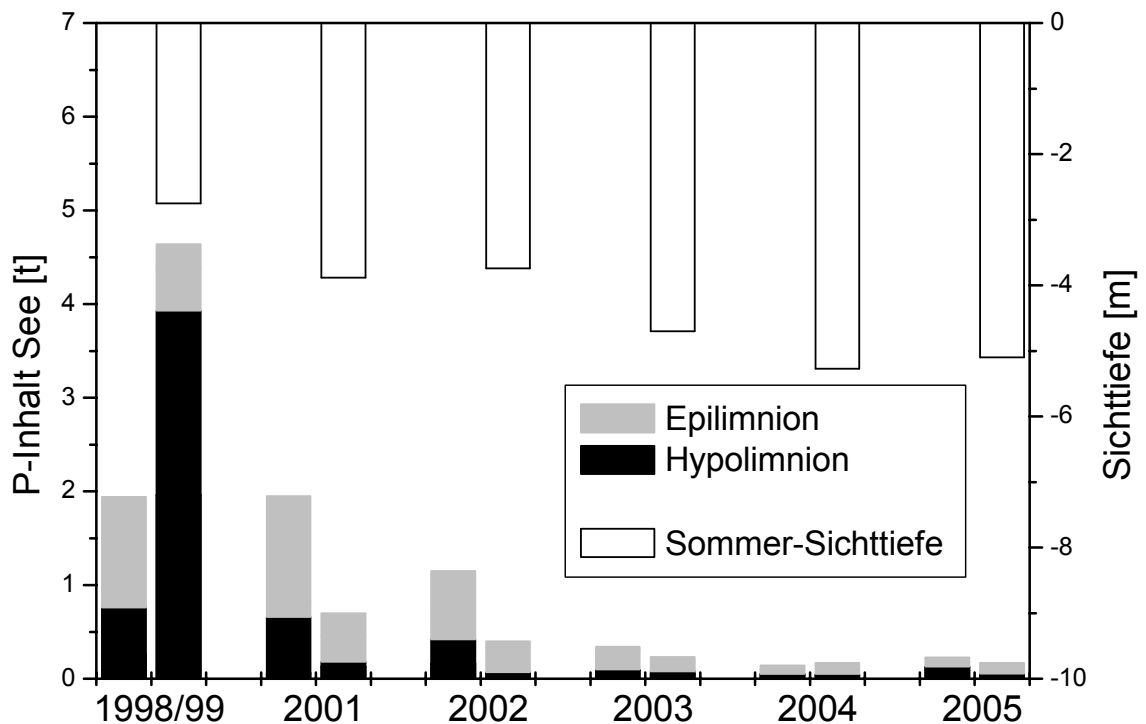


Abb. 3-2: Entwicklung des P-Inhalts und der mittleren sommerlichen Sichttiefe des Tiefwareensees von 1998 bis 2005. Dargestellt sind pro Jahr der P-Inhalt während der Frühjahrszirkulation (linke Säule, Mittelwert 31.03.98/10.03.99, 06.03.01, 06.03.02, 10.04.03, 15.03.04 und 24.03.05) und am Ende der Sommerstagnation (rechte Säule, Mittelwert 27.08.98/21.09.99, 31.08.01, 04.09.02, 27.08.03, 16.08.04 und 05.09.05).

In Abbildung 3-2 ist die Entwicklung der beiden Zielgrößen P und Sichttiefe im Verlauf der Restaurierungsmaßnahmen dargestellt. Deutlich wird, dass der P-Inhalt des Sees vor Beginn der Restaurierung durch die starke P-Akkumulation im Hypolimnion während der Sommerstagnation bestimmt war. Hohe SRP-Gehalte im Hypolimnion deuten auf eine intensive P-Rücklösung aus den Sedimenten.

Im Juli 2001 begann die Nährstofffällung, die im gleichen Jahr zu einem schlagartigen Absinken des hypolimnischen P-Inhalts führte. Die SRP-Anreicherung im Hypolimnion hatte zu Beginn der Fällmittelzugabe bereits begonnen (SRP-Konzentration: $0,35 \text{ mg L}^{-1}$ am 26.06.01) und wurde im Folgenden fast vollständig unterdrückt.

Das Epilimnion wurde erst in der nachfolgenden Zirkulationsperiode beeinflusst, was sich im verringerten P-Inhalt des Oberflächenwassers zu Beginn des Jahres 2002 zeigt. Die fortgesetzte Behandlung des Tiefenwassers bewirkte in den Folgejahren ein weiteres Absinken des P-Inhalts sowie die Angleichung der Werte von Frühjahr und Sommerende, die sich vorher aufgrund der hypolimnischen P-Akkumulation stark unterschieden hatten.

Die mittleren sommerlichen Sichttiefen zeigten parallel eine verzögerte aber deutliche Reaktion in Richtung höherer Wassertransparenz.

Der dargestellte P-Inhalt von 170 kg im Jahr 2005 (Ende Sommerstagnation) entspricht $0,013 \text{ mg TP L}^{-1}$. Die mittlere sommerliche Sichttiefe betrug $5,1 \pm 1,8 \text{ m}$ ($n=10$). Damit ist der potenziell mögliche Trophiezustand des Tiefwareensees bezüglich der Zielgrößen P und Sichttiefe erreicht.

Entscheidend für den Erfolg einer solchen Maßnahme ist jedoch auch seine Nachhaltigkeit, so dass der erreichte Zustand auch ohne fortgesetzte Eingriffe stabil bleibt.

3.2.2 Räumliche Variabilität der Sedimente

Zur Bilanzierung der P-Verhältnisse im Sediment des Tiefwareensees muss die räumliche Variabilität der Sedimentparameter beachtet werden, zumal die Sedimentuntersuchungen hauptsächlich am Probepunkt 1 durchgeführt wurden. Dieser Punkt liegt an der tiefsten Stelle des Sees (Trichtereffekt durch Focussing des sedimentierenden Materials) und der TIBEAN am nächsten. Um aus den am Messpunkt P1 erhobenen

Sedimentdaten Rückschlüsse auf den gesamten See ziehen können, war es notwendig, eine wirksame Fläche zu definieren.

In den Jahren 2001 und 2002 wurden jeweils 6 Probepunkte in unterschiedlichen Seetiefen untersucht (Abb. 3-3).

Da aus der Zeit vor Beginn der Fällungen keine Horizontalprofile der Sedimentparameter vorliegen, wurden folgende vereinfachenden Annahmen gemacht:

- Unterhalb von 10 m Wassertiefe liegen die Profundalsedimente, die vor der Fällmittelzugabe an allen Punkten eine vergleichbare Sedimentzusammensetzung aufwiesen.
- Infolge der Fällmittelzugabe stiegen die TP-Konzentrationen im Sediment mit zunehmender Wassertiefe gemäß einer Gauss-Funktion an, während die SRP-Konzentrationen im Interstitial linear abnahmen.

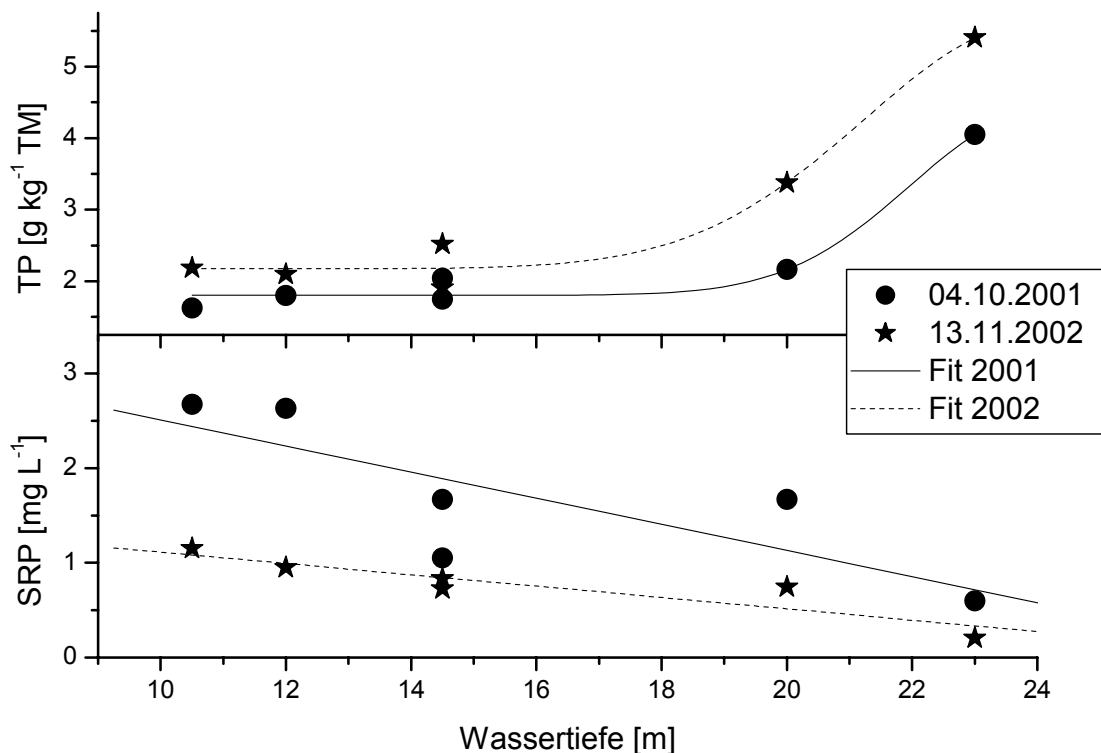


Abb. 3-3: Mittlere TP-Gehalte und SRP-Konzentrationen in den oberen 6 cm Sediment an 6 horizontal im Tiefwareensee verteilten Messpunkten. Die dargestellten Kurven wurden mittels OriginPro6.1 über eine Gauss-Funktion (für TP) bzw. linear (für SRP) angepasst.

Die wirksame Fläche F_{eff} wurde über Gleichung 3-1 errechnet:

$$F_{eff} = \frac{1}{f(22m)} * \sum_{i=10m}^{22m} (f(Tiefe_i) * \Delta F(Tiefe_i)) \quad (\text{Gleichung 3-1})$$

i Tiefenabschnitte zwischen 10 und 22 m (Spannweite 2 m),

$f(Tiefe_i)$ funktionaler Zusammenhang zwischen der Wassertiefe und TP bzw. SRP (Abb. 3-3),

$\Delta F(Tiefe_i)$ Flächenanteil je Wassertiefe [km^2] (gemäß Abb. 2-2).

Dabei ergab sich im Mittel für die beiden untersuchten Jahre eine wirksame Fläche von $0,464 \text{ km}^2$ für TP, während die wirksame Fläche für SRP $2,306 \text{ km}^2$ groß ist. Allen folgenden Bilanzierungen mit den am Punkt P1 erhobenen Daten für TP bzw. SRP wurden während der Fällmittelzugabe jeweils diese wirksamen Flächen zugrunde gelegt.

3.2.3 P-Bindungskapazität der Sedimente

Die Sedimente eines Sees beinhalten im Vergleich zum Wasserkörper ein Vielfaches an P, in den oberen 15 cm der Profundalsedimente des Tiefwareensees lagern 10-20 t P. Ziel der Restaurierung am Tiefwareensee war, die P-Bindungskapazität der Sedimente zu erhöhen.

Ein Maß für die P-Bindungskapazität ist das P-Freisetzungspotenzial der Sedimente. Im Allgemeinen nehmen unter stationären Bedingungen als Folge der Frühdiagenese die TP-Gehalte mit zunehmender Sedimenttiefe ab (Boström et al. 1982, Hupfer 1995), bis der mobilisierbare Phosphor freigesetzt ist und sich ein konstanter TP-Gehalt einstellt.

Aus dem niedrigsten TP-Gehalt des Profils TP_{Min} kann das P-Freisetzungspotenzial P_{Pool} nach folgender Gleichung berechnet werden (Lewandowski 2002):

$$P_{Pool} = \sum_{i=1}^n (TP_i - TP_{Min}) * x_i * (1 - \phi_i) * \rho_{TM,i} \quad (\text{Gleichung 3-2})$$

P_{Pool} P-Freisetzungspotenzial [mg P cm^{-2}],

TP_i	TP-Gehalt der Schicht i [$\text{mg P g}^{-1} \text{ TM}$],
TP_{Min}	kleinster TP-Gehalt des Profils [$\text{mg P g}^{-1} \text{ TM}$],
x_i	Dicke der Schicht i [cm],
ϕ_i	Porosität der Schicht i [dimensionslos] und
$\rho_{TM,i}$	Dichte des Trockensediments der Schicht i [g cm^{-3}].

Die vor der Restaurierung des Tiefwareensees aufgenommenen TP-Profile sind recht unterschiedlich (Abb. 3-4). In geringer Sedimenttiefe (3,5 cm am 28.09.98 bzw. 7 cm am 10.03.99) tritt ein TP Minimalwert auf. Mit diesen kleinsten TP-Gehalten wurde gemäß Gleichung 3-2 jeweils das P-Freisetzungspotenzial für den Tiefwareensee mit 0,1 bzw. 0,37 mg P cm^{-2} errechnet. Bezogen auf die Fläche der Profundalsedimente unterhalb von 8 m Wassertiefe entspricht das einer Masse von 0,9 bzw. 3,3 t P (graue Flächen in den TP-Profilen in Abb. 3-4). Für die Restaurierung stellt dieser P_{Pool} die P-Menge dar, die durch die Fällmittel gebunden und dauerhaft im Sediment eingelagert werden muss.

Die TP-Profile des Tiefwareensees weisen aber eine Besonderheit auf: in den Sedimentschichten unterhalb des Minimalwertes steigt der TP-Gehalt wieder an. Besonders in dem höher aufgelösten Profil vom März 1999 fällt das auf. Das TP-Maximum in tieferen Sedimenthorizonten könnte aus der Zeit der höchsten externen P-Belastung des Tiefwareensees stammen. Da die externen P-Einträge seit den 1980er Jahren stark zurückgegangen sind (1981/83: 9 t a^{-1} ; 1998: 0,6 t a^{-1}) und die Diagenese mit zunehmender Sedimenttiefe langsamer abläuft, ist die Ausprägung eines Minimalwertes möglich, ohne dass dieser Minimalwert den tiefsten Horizont darstellt, in dem eine messbare P-Mobilisierung stattfindet. Diese Vermutung wird durch das SRP-Profil (Abb. 3-4) bestätigt, das bis in 20 cm Sedimenttiefe kontinuierlich steigende SRP-Werte zeigt. Zwar ist der Konzentrationsgradient, der die Triebkraft für die SRP-Diffusion ist, im Horizont des TP-Minimums bei 7 cm geringer, eine intensive SRP-Freisetzung findet jedoch eindeutig auch darunter statt. Deshalb ist es sehr wahrscheinlich, dass das oben errechnete P-Freisetzungspotenzial aus den Sedimenten des Tiefwareensees zu niedrig ist. Die Fällmittelmenge zur Unterdrückung der P-Rücklösung wurde entsprechend im großen Überschuss (84 t Al^{3+} und 94 t Ca^{2+}) und über mehrere Jahre verteilt dosiert.

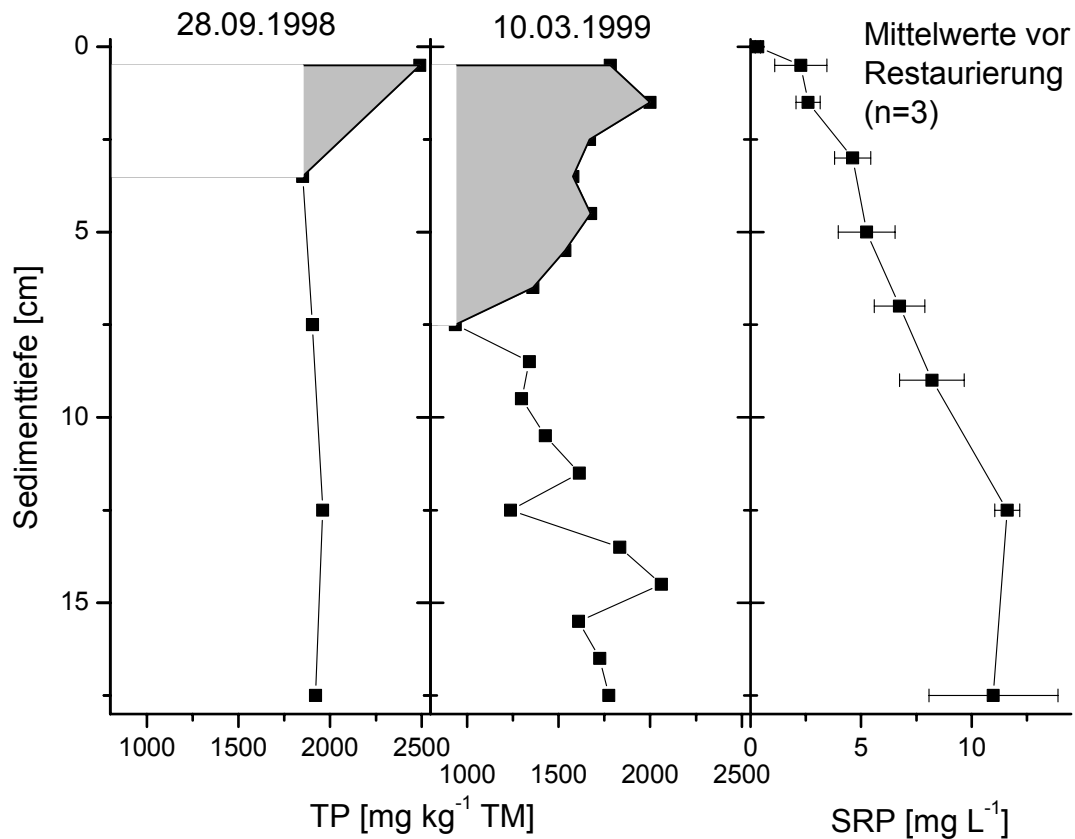


Abb. 3-4: Profile von TP im Sediment und SRP im Interstitial des Tiefwareensees vor Beginn der Restaurierung. Die grauen Flächen in den TP-Profilen entsprechen dem nach Gleichung 3-2 berechneten P-Freisetzungspotential.

Eine genauere Bestimmungsmethode für das P-Freisetzungspotenzial nutzt die P-Bindungsformen. Maßgeblich für die P-Retention ist nicht der P-Inhalt im Sediment, sondern die Art der vorliegenden P-Verbindungen. Man unterscheidet zwischen temporär und permanent gebundenem P. Der temporäre P-Anteil wird im Laufe der Zeit rückgelöst, ist also mobilisierbar, während der permanente dauerhaft ins Sediment eingelagert wird. Unter natürlichen Bedingungen ist der Anteil temporärer P-Formen an der Sedimentoberfläche am größten und nimmt mit zunehmender Sedimenttiefe ab.

Eine Unterscheidung zwischen temporären und permanenten Formen kann anhand der mit einer fraktionierten Extraktion ermittelten P-Bindungsformen (siehe Tab. 2-5) getroffen werden. Dabei gelten labil adsorbierte und reduktiv lösliche Phosphate so-

wie der organisch gebundene P als temporäre Formen. Oxidisch an Al oder Fe gebundener P, Carbonate, Apatite und refraktärer organischer P zählen zu den permanenten, also dauerhaft ins Sediment eingelagerten P-Formen (Hupfer 1995, Reitzel et al. 2005).

Beim Vergleich der Verteilung der P-Bindungsformen der oberen Sedimentschichten im Tiefwareensee vor der Restaurierung (28.09.1998, oberes Diagramm Abb. 3-5) mit der am Ende der Fällmittelzugabe (17.10.2005, unteres Diagramm Abb. 3-5) wird deutlich, dass die mobilisierbaren P-Formen vor der Restaurierung in allen untersuchten Sedimenthorizonten etwa die Hälfte des P-Gehaltes ausmachten. Unter der Annahme, dass P vorrangig in den oberen 10 cm der Sedimente mobilisiert wird, ergab sich daraus ein P-Freisetzungspotenzial der Profundalsedimente von 6,8 t P.

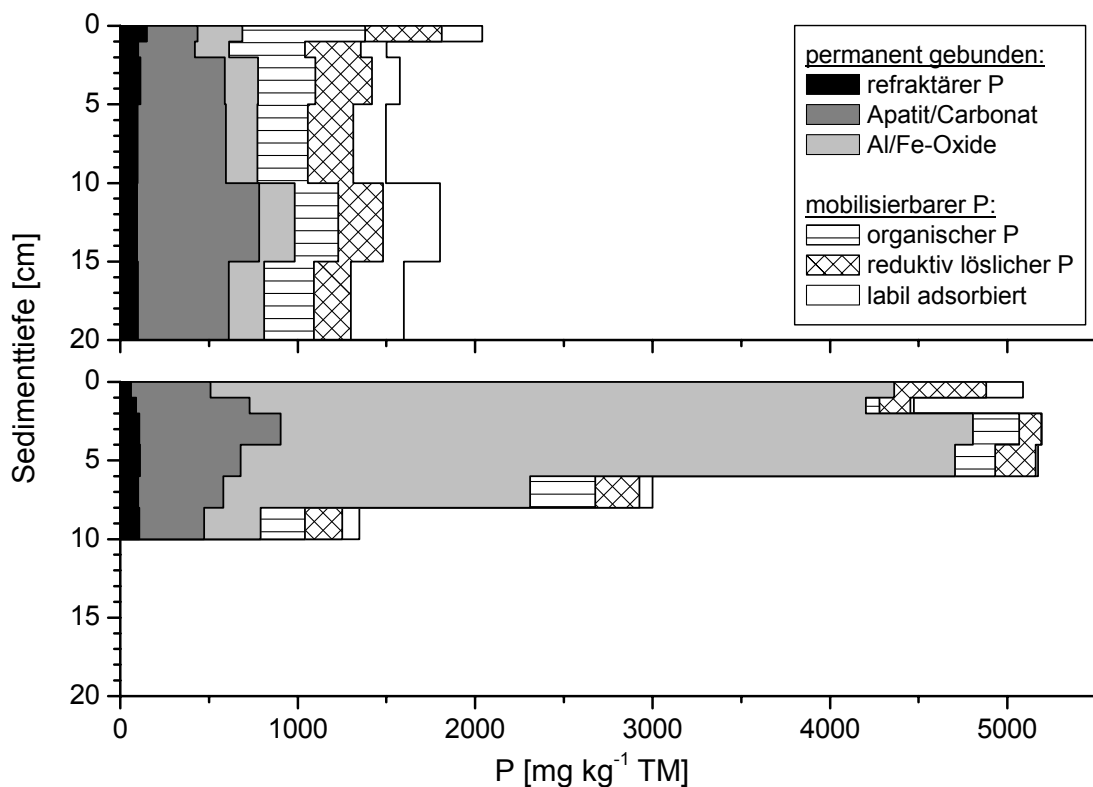


Abb. 3-5: Verteilung der P-Bindungsformen in den oberen Sedimentschichten des Tiefwareensees vor (28.09.1998, oben) und nach (17.10.2005, unten) der Fällmittelzugabe.

Infolge der Fällmittelzugabe wurde der TP-Gehalt in den oberen Sedimentschichten mehr als verdoppelt. Dabei erfolgte die P-Zunahme hauptsächlich in der oxidisch gebundenen P-Fraktion. Das P-Freisetzungspotenzial der Profundalsedimente (wirksame Fläche, siehe Kap. 3.2.2) verringerte sich entsprechend auf 1,6 t P (Jahr 2005, 0-10 cm Sediment).

Die Verteilung und die Menge der P-Bindungsformen in der Schicht 8-10 cm im Jahr 2005 gleichen denen vor Beginn der Maßnahme.

In den oberen Sedimentschichten des Tiefwareensees wurde nach der Fällmittelzugabe eine schwache Tendenz zu verringerten Trockenmasseanteilen registriert, also eine geringfügige Zunahme des Wassergehaltes (Abb. 3-6).

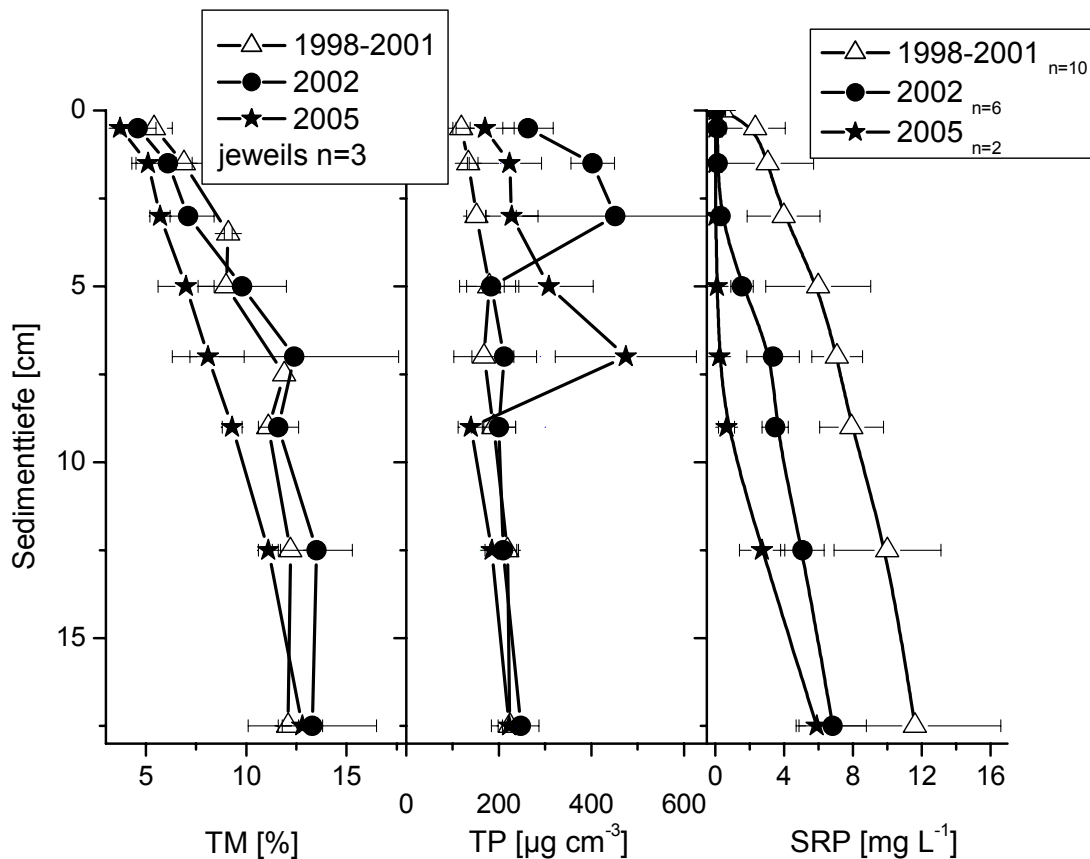


Abb. 3-6: Entwicklung von TM und TP im Sediment, sowie von SRP im Interstitial des Tiefwareensees während der Restaurierung.

Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen durch die veränderten relativen Trockenmassen wurden die Sedimentdaten für Vorher-Nachher-Vergleiche stets auf das Volumen des Feuchtsediments bezogen.

In den TP-Profilen (Abb. 3-6) bildete sich bis zum Jahr 2005 ein Maximum von etwa $460 \mu\text{g cm}^{-3}$ aus, das sowohl durch P-Ausfällung aus dem Freiwasser als auch durch Absorption von aus tieferen Sedimentschichten heraufdiffundierendem Phosphat entstanden ist und sich im Laufe der Fällmittelzugabe von der Sedimentoberfläche in eine Tiefe von 6-8 cm verschob. Das TP-Minimum in der Schicht unmittelbar unter dem Maximum belegt die Sorptionswirkung der Deckschicht für in der Tiefe gelösten Phosphor.

Auch an der Entwicklung der SRP-Konzentrationsprofile während der Jahre der Restaurierung (Abb. 3-6) zeigt sich die Sorptionsaktivität der zugegebenen Fällmittel. Sie bildeten offensichtlich eine Deckschicht mit SRP-Porenwasserkonzentrationen um $20 \mu\text{g L}^{-1}$ aus, die mit den Jahren an Dicke zunahm. Die Mächtigkeit der P-absorbierenden Sedimentauflage auf den Sedimenten an der tiefsten Stelle des Tiefwareensees (P1) im Jahr 2005 kann daraus in Übereinstimmung mit den erhöhten P-Inhalten im partikulären Sediment auf 6 bis 8 cm geschätzt werden.

Die Gehalte an organischer Substanz sowie an CaCO_3 zeigten in den oberen Sedimentschichten einen leicht abnehmenden Trend infolge der Fällmittelzugabe, während der Anteil an mineralischen Bestandteilen unverändert blieb (Abb. 3-7).

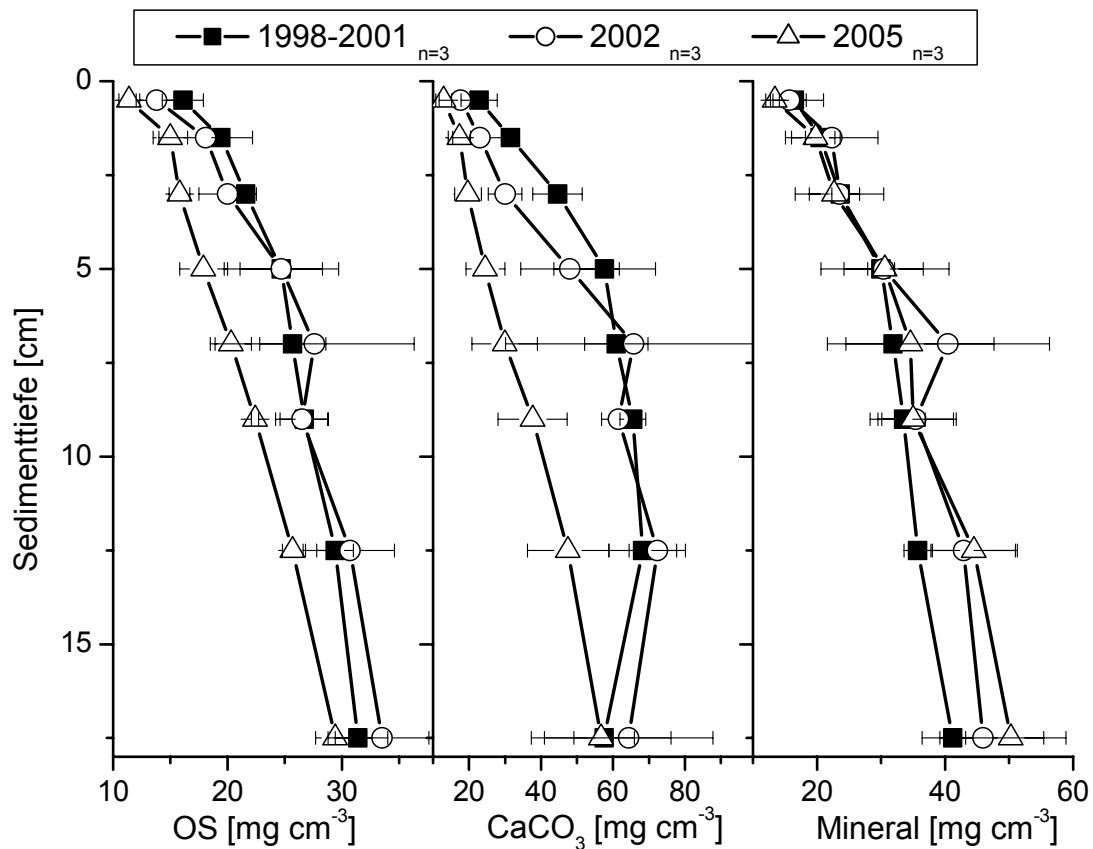


Abb. 3-7: Relative Anteile an organischer Substanz (OS), Calciumcarbonat (CaCO₃) und mineralischen Restbestandteilen im Profundalsediment des Tiefwareensees, Mittelwerte ausgewählter Jahre.

Neben dem P-Freisetzungspotenzial beeinflusst auch die P-Rücklösung aus den Sedimenten deren P-Bindungskapazität. Über die SRP-Anreicherung im Hypolimnion während der Sommerstagnation wurde für 1998/99 eine P-Rücklösung von 1,5 t errechnet. Aus dem Jahresmittel der SRP-Diffusionsraten im gleichen Zeitraum ergab sich die P-Rücklösung aus den Profundalsedimenten mit 1,3 t in ähnlicher Höhe. Durch die Sedimentbehandlung wurde die Rücklösung nahezu unterbunden. Die SRP-Diffusionsraten sanken von $9,0 \pm 9,9 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ($n=11$) vor der Restaurierung auf $0,01 \pm 0,05 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ($n=3$) im Jahr 2005. Entsprechend verringerte sich die P-Rücklösung auf 0,005 t (Jahr 2005, wirksame Fläche, siehe Kap. 3.2.2).

3.2.4 Bilanzierung des P-Haushaltes

Um den Zustand des Sees beurteilen zu können, muss neben dem Wasserkörper und dem Sediment auch das Einzugsgebiet betrachtet werden. Zur Bilanzierung des P-Haushaltes eines Sees wurde die Gleichung 3-3 (Hupfer et al. 1997) genutzt:

$$NS = BS - RL \quad \text{(Gleichung 3-3)}$$

NS P-Nettosedimentation

BS P-Bruttosedimentation

RL P-Rücklösung

Die P-Bruttosedimentation BS kann aus der epilimnischen TP-Abnahme während der Sommerstagnation errechnet werden und ist der Anteil P, der aus dem Wasser in das Sediment eingetragen wird. Die BS verhält sich proportional zum P-Gehalt des Epilimnions und zum P-Import aus dem Einzugsgebiet in das Oberflächenwasser.

Die P-Rücklösung RL wird über die SRP-Zunahme im Hypolimnion während der Sommerstagnation oder die P-Diffusionsraten aus dem Sediment bestimmt und definiert die P-Menge, die aus dem Sediment wieder zurück ins Wasser gelangt.

Die P-Nettosedimentation NS als Differenz von BS und RL kennzeichnet demnach das P-Rückhaltevermögen des Sediments und wird auch als P-Retention bezeichnet. Häufig wird sie auch als Differenz aus P-Import, P-Export und der Änderung des P-Inhaltes des Sees im Jahresvergleich berechnet.

In Tab. 3-2 ist die Entwicklung der wesentlichen Kenngrößen der P-Bilanz für den Tiefwareensee zusammengestellt. Der P-Inhalt des Sees wurde jeweils aus den TP-Konzentrationen in Epi- und Hypolimnion während der Frühjahrszirkulation bzw. am Ende der Sommerstagnation berechnet. Dabei wurde vereinfachend angenommen, dass der See stets 5 Monate stabil geschichtet war (Werte vom Ende der Sommerstagnation) und 7 Monate durchmischt (Werte der Frühjahrszirkulation). Die RL wurde mit Hilfe der P-Diffusionsraten aus den Sedimenten ermittelt. Die Berechnung der BS aus der Änderung des epilimnischen TP-Gehaltes war aufgrund des Fällmitteleinflusses nicht sinnvoll, sie wurde deshalb über RL und NS kalkuliert.

Tab. 3-2: Kenngrößen zur P-Bilanz des Tiefwareensees. Alle Werte in kg a^{-1} .

Jahr	P-Import¹	P-Export²	P_{See}³	RL⁴	NS⁵	BS⁶
1998/99	561	293	3060	1271	103	1370
2001	561	290	1430	104	1982	2086
2002	463	168	840	182	892	1074
2003	463	59	290	20	950	970
2004	463	31	160	3	566	569
2005	463	32	170	5	420	425

Vor Beginn der Restaurierung waren BS und RL fast gleich hoch. Das bedeutet, das P-Rückhaltevermögen der Sedimente war nahezu erschöpft und erklärt die hohe hypolimnische P-Anreicherung während der Sommerstagnation (Abb. 3-2).

Infolge der Sedimentabdeckung mit den Fällmitteln sank die RL drastisch. Die BS war im Jahr 2001, dem ersten Jahr der Fällmittelzugabe, deutlich erhöht. Dadurch verringerte sich parallel der P-Inhalt des Wasserkörpers, und die NS erreichte ein Maximum von knapp 2 t P. Im Laufe der Restaurierung bewirkten die kontinuierlichen Fällmitteleinträge ein weiteres Absinken des P-Inhaltes im Wasser und eine Verminderung der RL. Damit verbunden war eine geringere Sedimentation (BS geringer), ein sinkender P-Austrag über die Abflüsse, und es wurde eine immer kleinere P-Menge pro Jahr ins Sediment verfrachtet (sinkende NS).

Da die TP-Konzentrationen im Wasserkörper in den Jahren 2004 und 2005 auf gleich niedrigem Niveau ($< 15 \mu\text{g L}^{-1}$) stagnierten, beeinflussten die Fällmittel die P-Bilanzdaten zu diesem Zeitpunkt kaum noch.

¹ Quelle: Koschel et al. 2004

² errechnet aus TP-Jahresmittel im Epilimnion und der Wassererneuerungszeit

³ TP-Inhalt des Wasserkörpers im Jahresmittel

⁴ errechnet aus P-Diffusionsraten

⁵ entspricht $\text{P-Import} - \text{P-Export} - \text{dP}_{\text{See}}$

⁶ entspricht $\text{Summe RL} + \text{NS}$

War der P-Eintrag vor der Restaurierung gering im Vergleich zum P-Inhalt vor allem des Hypolimnions, resultierend aus der hohen RL, so stellte er im Jahr 2005 eine relativ große P-Menge dar.

Die Gegenüberstellung der P-Gehalte im Wasserkörper und in den oberen Sedimentschichten vor der Restaurierung und im Jahr 2005 (Abb. 3-8) verdeutlicht, dass gravierende Veränderungen im Sediment stattfanden. Im Verlauf der Restaurierung wurde die größte P-Menge ins Sediment verfrachtet und als $P_{\text{permanent}}$ festgelegt.

Der P-Gehalt der Sedimente vor der Restaurierung wurde aus dem Horizont zwischen 0 und 4 cm berücksichtigt. Aufgrund der beschriebenen Erkenntnisse über die Mächtigkeit der entstandenen Sedimentauflage von ca. 6 cm (Kapitel 3.2.3) wurden im Jahr 2005 entsprechend die oberen 10 cm Sediment einbezogen.

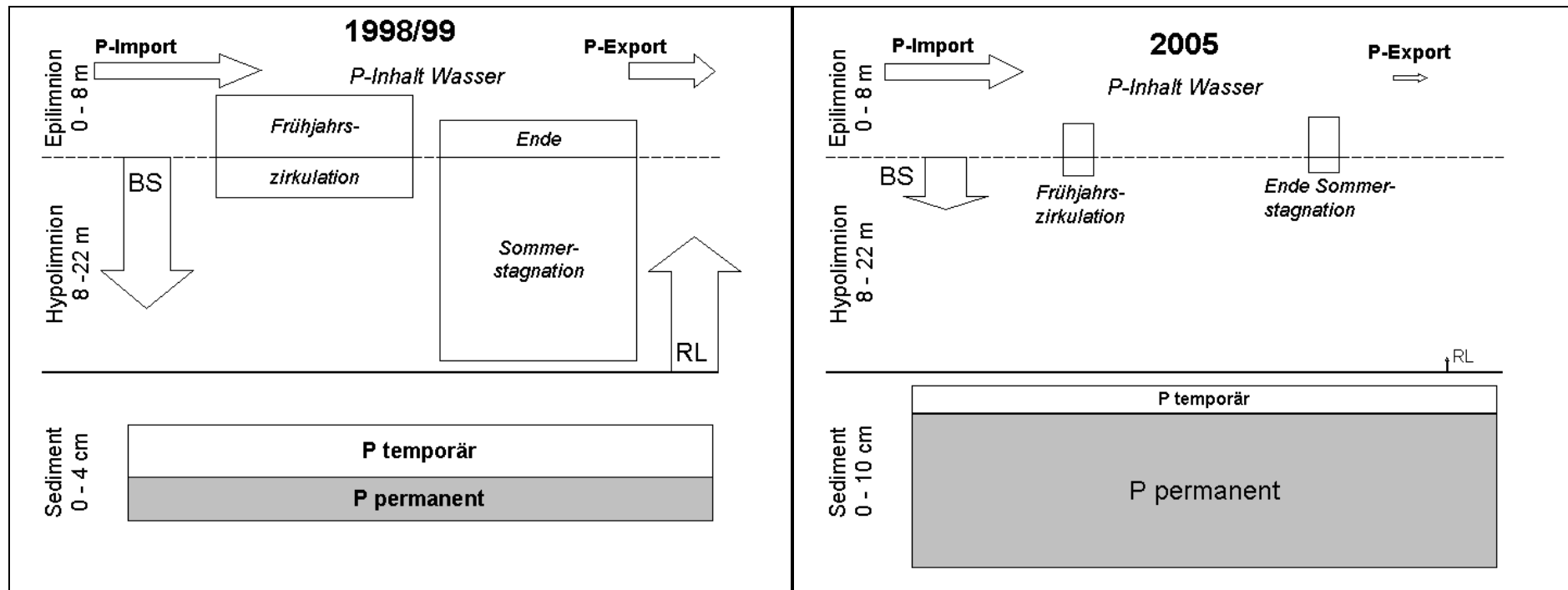


Abb. 3-8 P-Bilanz im Tiefwareensee vor (1998/99) und im 5. Jahr der Fällmittelzugabe (2005). Die Flächen der Rechtecke bzw. Pfeile sind proportional zur P-Masse. $P_{\text{permanent}}$ im Jahr 2005 entspricht 8,9 t P.

Der P-Inhalt eines Sees P_{gesamt} wird wie folgt berechnet:

$$P_{\text{gesamt}} = P_{\text{Import}} - P_{\text{Export}} + P_{\text{See}} + P_{\text{Sediment}} \quad (\text{Gleichung 3-4}).$$

Für die Jahre 1998/99 gilt demzufolge:

$$P_{\text{gesamt}}(1998/99) = 0,56t - 0,29t + 3,06t + 5,50t = 8,83t.$$

Davon ausgehend lässt sich mit den Bilanzdaten aus Tabelle 3-2 die Entwicklung von P_{gesamt} im Verlauf der Fällmittelzugabe kalkulieren:

$$\begin{aligned} P_{\text{gesamt}}(2005) &= P_{\text{gesamt}}(1998/99) + \sum_{2001}^{2005} P_{\text{Import}} - \sum_{2001}^{2005} P_{\text{Export}} \\ &= 8,83t + 2,41t - 0,58t \\ &= 10,66t \end{aligned} \quad (\text{Gleichung 3-5}).$$

Setzt man diesen Wert und die Bilanzgrößen aus Tabelle 3-2 für das Jahr 2005 in Gleichung 3-4 ein, ergibt sich für $P_{\text{Sediment}}(2005)$ ein Wert von 10,4 t. Er stimmt sehr gut mit dem gemessenen TP-Gehalt von 10,5 t P in den oberen 10 cm der Profundalsedimente im Jahr 2005 überein.

Durch Differenzbildung erhält man die während der Fällmittelzugabe ins Sediment zusätzlich eingebaute P-Masse mit etwa 2 t.

3.3 Wirkung der Fällmittel $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ und $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Der Anteil des Al im Sediment wurde über eine Al-Analyse im NaOH-Extrakt der P-Fraktionierung bestimmt. Das ist möglich, weil die Al-Verbindungen im Sediment hauptsächlich in der NaOH-Fraktion aufgeschlossen werden (Hansen et al. 2003, Lewandowski et al. 2003). Die Al-Messung wurde mit der PCV-Methode vorgenommen, nachdem über Standardaddition in äquivalent verdünntem NaOH-Medium die Wiederfindung nachgewiesen wurde. Zudem brachten Vergleichsmessungen am AAS übereinstimmende Ergebnisse.

Die TP-Zunahme im Sediment infolge der Fällmittelzugaben ist hauptsächlich auf die Erhöhung des Al-P (NaOH-SRP) zurückzuführen (Abb. 3-9).

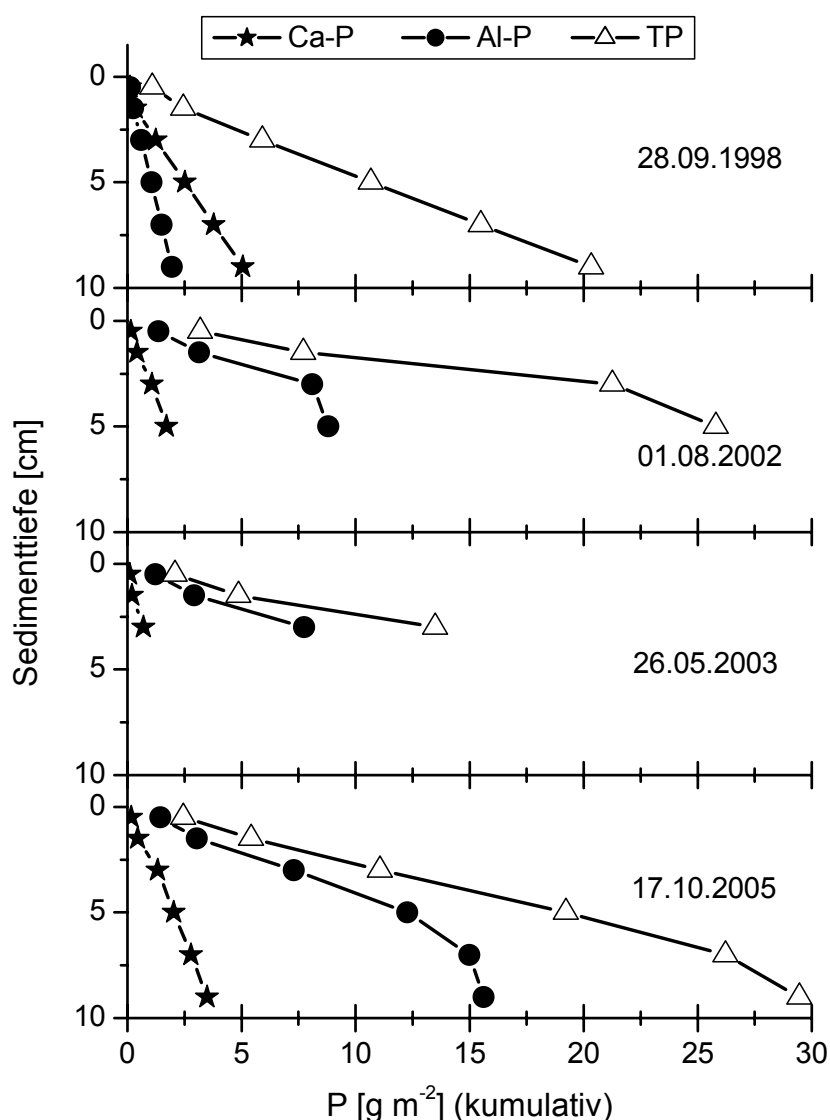


Abb. 3-9: Vergleich der Anteile von Al- und Ca-gebundenem P am TP im Sediment (P1) vor (28.09.1998) und während der Fällmittelzugabe am Tiefwareensee.

Der Anteil an Ca-P (HCl-TP) veränderte sich hingegen nicht, obwohl beide Fällmittel in annähernd gleicher Menge von je ca. 150 - 200 g Ion je m² (Tab. 2-3) zugegeben wurden. Im Verhältnis zur Konzentration von Al³⁺ bzw. Ca²⁺ im Sediment vor der Restaurierungsmaßnahme ist die zugegebene Al-Menge allerdings wesentlich höher als die Ca-Zugabe (Abb. 3-10). Die Fällmittelzugaben veränderten den Ca-Gehalt des Sediments unwesentlich, während der von Al mehr als verzehnfacht wurde.

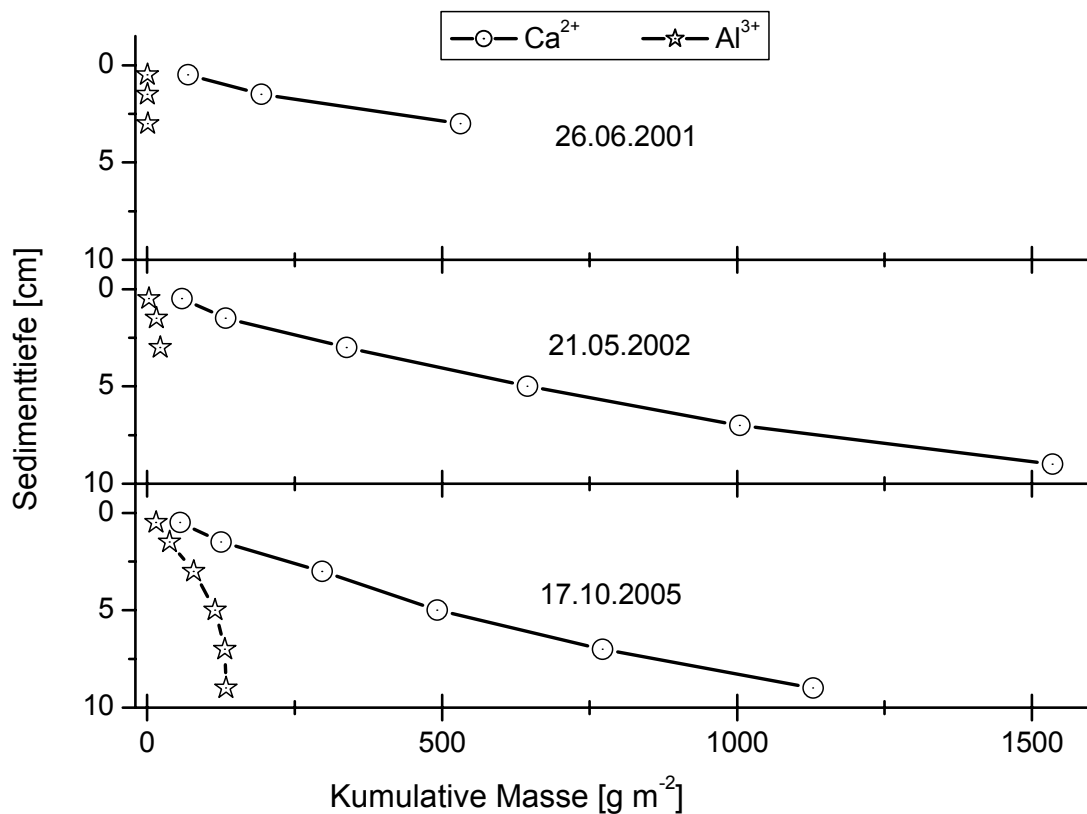


Abb. 3-10: Gehalte an Al^{3+} und Ca^{2+} im Sediment des Tiefwareensees (P1) als kumulative Trockenmasse vor (26.06.2001), während (21.05.02) und nach (17.10.2005) der Fällmittelzugabe.

Die Kalkzugabe induzierte Calcitfällungen im Hypolimnion (Abb. 3-11) und erhöhte die Alkalinität etwas (Tab. 3-3).

Die hypolimnischen Calcitfällungen fanden jedoch aufgrund der pH-Erhöhung auch während der Aluminat-Zugabe statt. Die während eines Zugabezyklus zugegebene Menge an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entspricht etwa 60 t CaCO_3 . Würde diese Menge auf das gesamte Seevolumen verteilt, stiege die CaCO_3 -Konzentration im Wasser um $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ an. Die rasche Sedimentation der Kristalle verhindert eine solche Akkumulation.

3 Fällmittelkombination Al/Ca

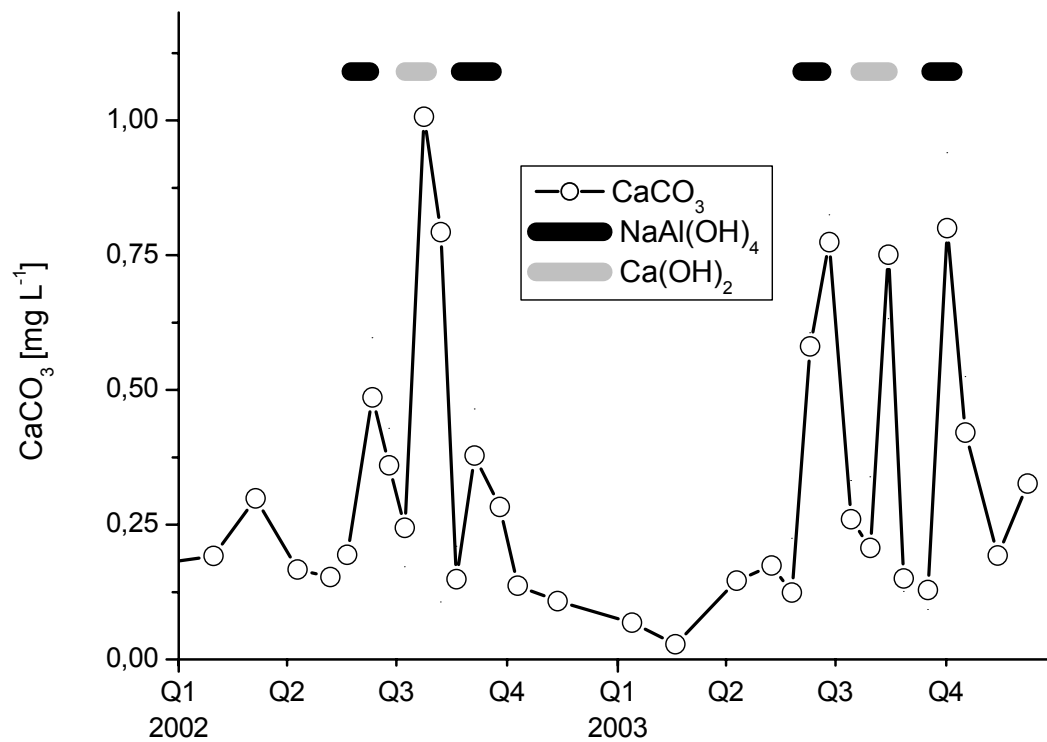


Abb. 3-11: Jahresgänge 2002 und 2003 der Calcitkonzentration im Hypolimnion (20 m) des Tiefwareensees mit Zugabezeiten der Fällmittel.

Tab. 3-3: Sommermittelwerte der Alkalinität im Tiefwareensee

Jahr		1998	1999	2001	2002	2003	2004	2005
Epilimnion (0 m)	MW	2,35	2,45	2,43	2,49	2,48	2,51	2,59
	SD	0,09	0,20	0,13	0,24	0,21	0,17	0,23
	(n)	(6)	(5)	(10)	(10)	(8)	(10)	(10)
Hypolimnion (20 m)	MW	2,58	2,82	2,83	2,98	2,94	2,78	2,91
	SD	0,16	0,14	0,25	0,15	0,14	0,12	0,13
	(n)	(6)	(5)	(11)	(10)	(8)	(10)	(10)

Zur Charakterisierung der Präzipitate wie auch für Dosierempfehlungen für spätere Al-Fällungen ist das Verhältnis Al:P entscheidend.

Der Mittelwert der molaren Al:P-Verhältnisse in den NaOH-Extrakten der P-Fraktionierung im Sediment nach der Behandlung mit den Fällmitteln beträgt $10,8 \pm 6,2$ ($n = 39$) (Abb. 3-12 linkes Diagramm).

Setzt man die zwischen 2001 und 2005 eingebrachte Menge Al von 83,9 t ins Verhältnis zu den zusätzlich im Sediment gebundenen 2 t P ergibt sich $\text{Al:P} = 48$ (molar).

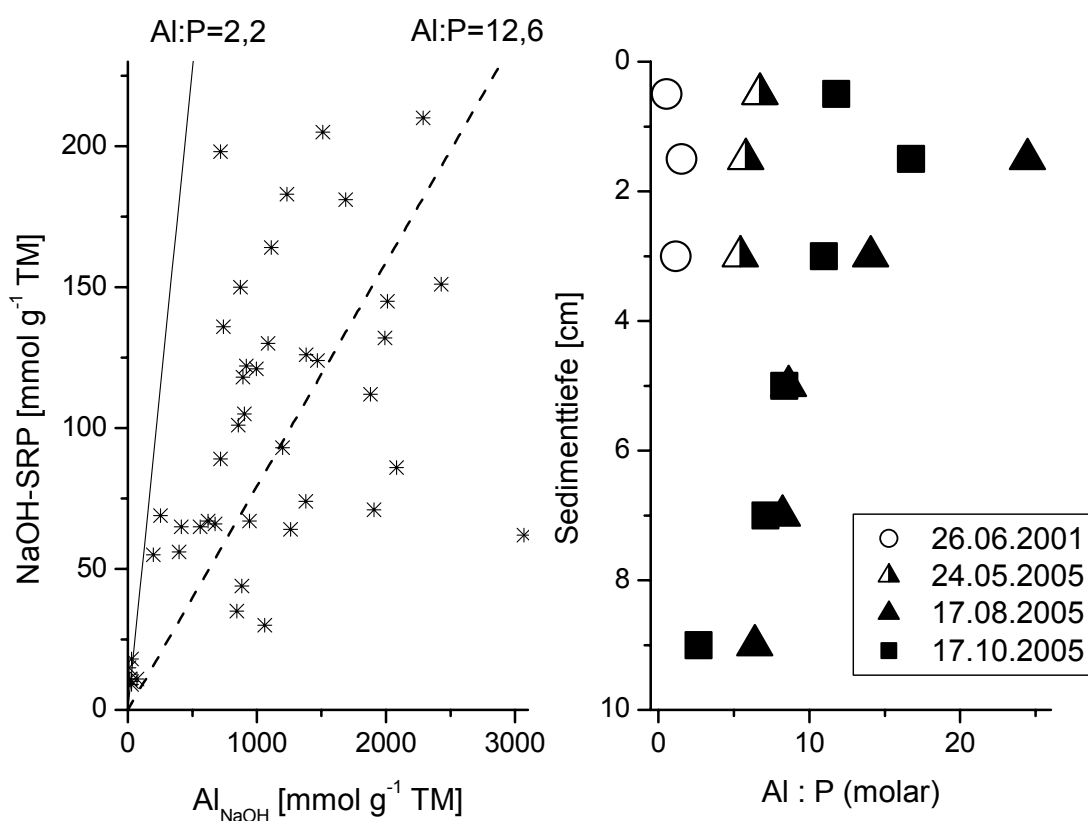


Abb. 3-12: Molare Al:P-Verhältnisse in den NaOH-Extrakten der P-Fraktionierung im Sediment des Tiefwareensees zwischen 2001 und 2005.

Im rechten Diagramm in Abb. 3-12 deutet sich ein Zusammenhang zwischen Sedimenttiefe und Al:P-Verhältnis an: Lag das Verhältnis Al : P (molar) im unbehandelten Sediment (26.06.2001) zwischen 0,5 und 1,5, so näherte es sich mit zunehmender

Sedimenttiefe diesem Bereich auch nach der Fällmittelzugabe wieder an. Das Al:P-Verhältnis sank also im Laufe der Sedimentdiagenese.

Diese Abhängigkeit zwischen dem Al:P-Verhältnis und dem zeitlichen Abstand zur Fällmittelapplikation wurde bereits an den Werten innerhalb eines Behandlungsjahres sichtbar (Abb 3-12, rechtes Diagramm): Die Werte aus dem Jahr 2005 wurden zur Veranschaulichung ausgewählt, weil in diesem Jahr auch tiefere Sedimentschichten analysiert wurden. Die Messwerte vom August 2005, also unmittelbar nach der Fällung, waren am höchsten, im Oktober sind sie bereits wieder gesunken. Im Mai 2005 lag die letzte Al-Zugabe 10 Monate zurück, folglich wurden da die geringsten Al:P-Verhältnisse gemessen.

3.4 Mikrobielle Stoffumsetzungen im Hypolimnion und an der Sedimentoberfläche

Die O₂-Konzentrationen im Tiefenwasser und an der Sedimentoberfläche beeinflussen die mikrobiellen Diageneseprozesse zur Mineralisierung partikulärer organischer P-Verbindungen ganz entscheidend.

An den Sauerstoffprofilen vor der Restaurierung (Abb. 3-13) wird deutlich, dass im gesamten Hypolimnion des Tiefwareensees ab Juli anoxische Bedingungen vorherrschten. Daran änderte sich auch im Jahr 2001, in dem der Anlagenbetrieb am 17. 07. startete, noch nichts. In den Jahren 2002 und 2003 erfolgten je drei Fällmittelapplikationen. Entsprechend lief die Tiefenwasserbelüftungsanlage mit zwei 14 tägigen Unterbrechnungen nach jeder Applikation zur besseren Sedimentation der Fällmittel von Ende Mai bis Anfang Oktober, also fast während der gesamten Stagnationsperiode. Trotz dieses erheblichen Sauerstoffeintrags (bei Maximalleistung 220 mg O₂ m⁻³ d⁻¹) nahmen die O₂-Konzentrationen während der Sommerstagnation kontinuierlich ab, anoxische Verhältnisse stellten sich aber immer später ein (Abb. 3-13). Im Jahr 2005 war die Tiefenwasserbelüftungsanlage nur noch während eines Monats in Betrieb, dennoch traten anoxische Verhältnisse in Teilen des Tiefenwassers erst ab Mitte August auf.

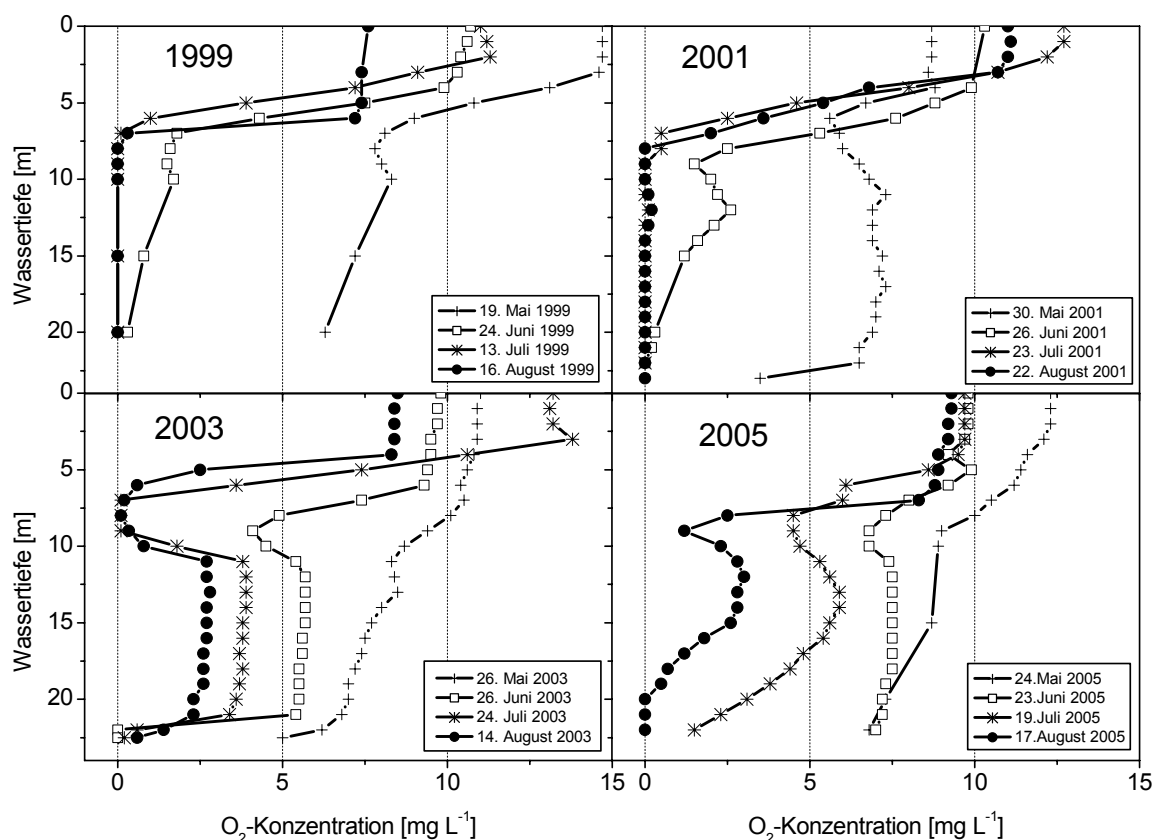


Abb. 3-13: Entwicklung der Sommer-Sauerstoffprofile im Tiefwareensee vor und während der Fällmittelzugabe.

Aus dem O_2 -Gehalt unterhalb einer Wassertiefe von 8 m wurde der O_2 -Verbrauch vom Beginn der Sommerstagnation bis zur vollständigen Aufzehrung bzw. bis zum Beginn der Belüftung kalkuliert und näherungsweise das O_2 -Zehrungspotenzial der Sedimente ermittelt. Die erhaltenen Werte spiegeln tendenziell eine Abnahme des Zehrungspotenzials wieder (Tab. 3-4).

Tab. 3-4: O_2 -Zehrungspotenzial der Sedimente unterhalb 8 m des Tiefwareensees während der Sommerstagnation.

JAHR	1998	1999	2001	2002	2003	2004	2005
O_2 -Zehrung [$mg\ m^{-3}\ d^{-1}$]	156	190	187	137	80	127	87

In den Jahren vor der Sedimentbehandlung wurde während der Sommerstagnation kontinuierlich NH_4^+ im Tiefenwasser akkumuliert, was auf die hohe Intensität anaerober mikrobieller Abbauprozesse zurückzuführen war. Der O_2 -Eintrag während der Restaurierung bewirkte im Jahr 2001 zumindest während des Anlagenbetriebes eine Unterdrückung der anaeroben hypolimnischen Mineralisation. Seit 2002 ist zusätzlich zu diesem Effekt davon auszugehen, dass die Mineralisationsraten auch aufgrund der verminderten Bruttosedimentation aus dem Epilimnion gesunken sind. Im Vergleich zu 1998 bis 2000 verringerten sich die sommerlichen NH_4^+ -N-Konzentrationen im Hypolimnion seit 2002 von ca. $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ auf Werte um $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Nitrat wurde vor der Restaurierung im Hypolimnion während der Sommerstagnation stets vollständig aufgezehrt (Abb. 3-14).

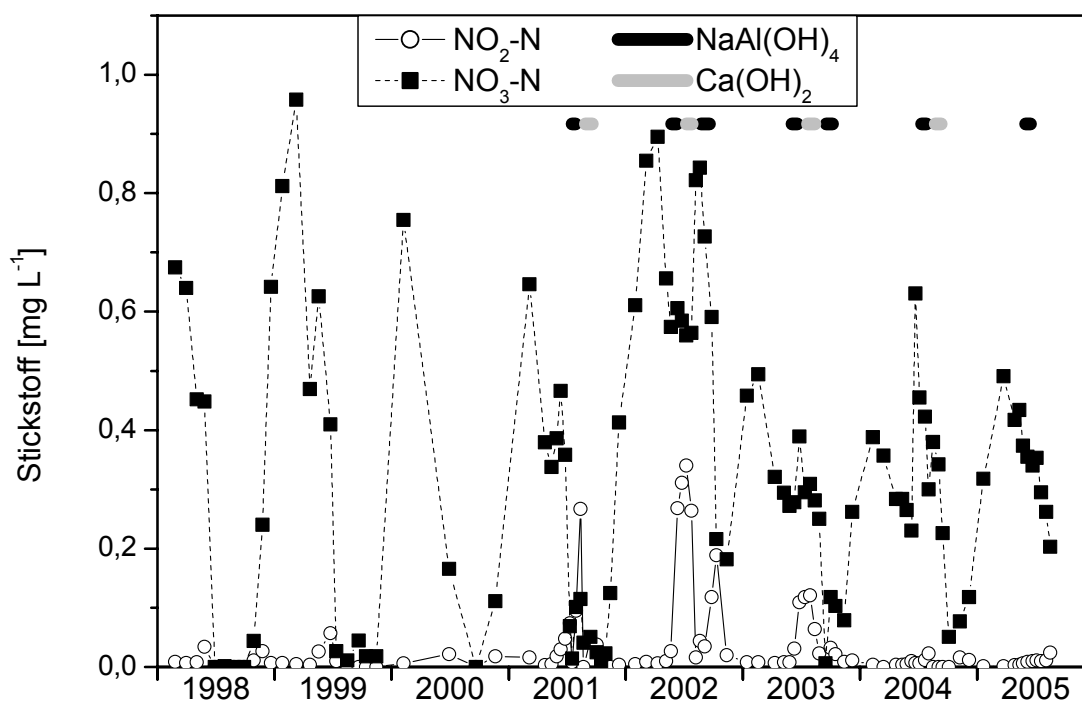


Abb. 3-14: Jahresdynamik der NO_x -Konzentrationen im Hypolimnion (20 m) des Tiefwareensees mit Zugabezeiten der Fällmittel.

Im Jahre 2002 wurden im Tiefenwasser dagegen ganzjährig NO_3^- -Konzentrationen über $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ gemessen, was auf die beiden oben beschriebenen Effekte O_2 -Zufuhr und verringerte Abbauraten zurückzuführen ist. Im Folgejahr sanken die NO_3^- -

Konzentrationen allerdings wieder ab. Wahrscheinlich ist das aus verringerten externen NO_3^- -Einträgen aufgrund der extremen Trockenheit im Jahr 2003 zu erklären.

In Verbindung mit hohen NO_3^- -Gehalten traten im Hypolimnion kurzfristig erhöhte Konzentrationen an NO_2^- (bis $0,3 \text{ mg L}^{-1}$) auf, das beim bakteriellen Nitratabbau entstehen kann. Im Epilimnion lagen die NO_2^- -Konzentrationen generell unterhalb von $0,03 \text{ mg L}^{-1}$.

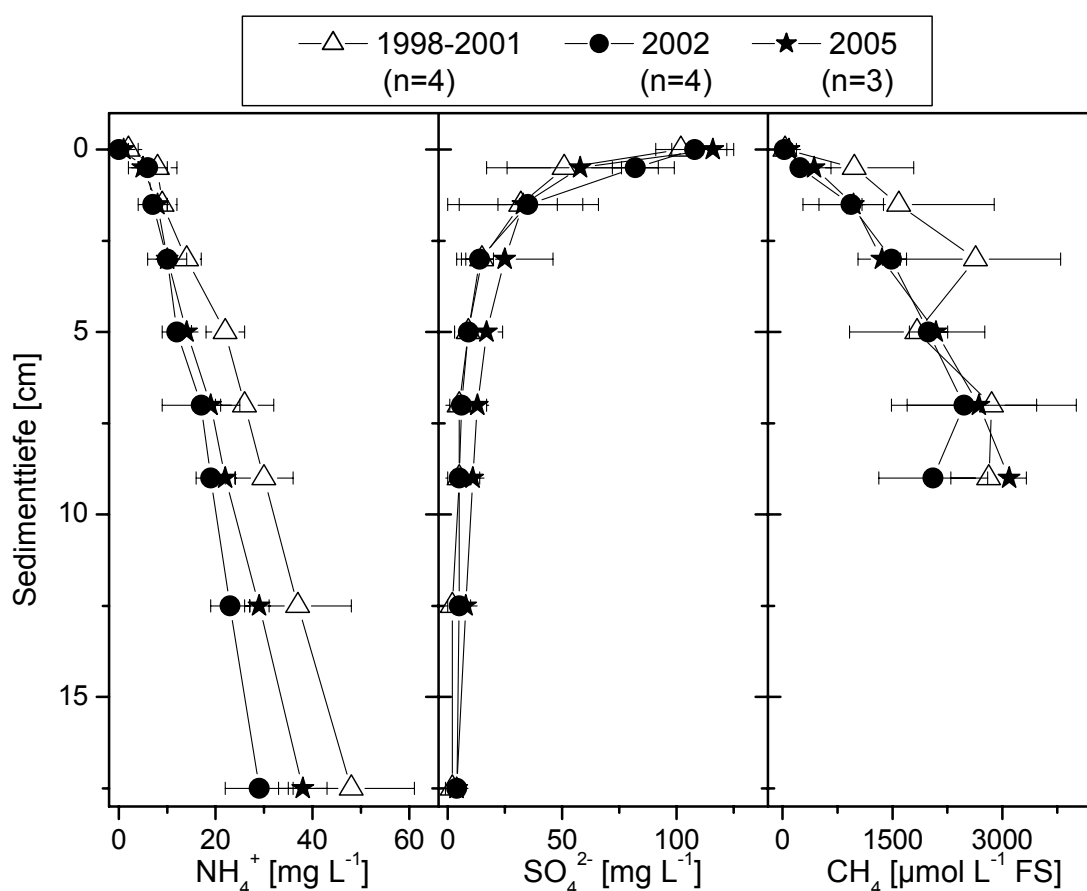


Abb. 3-15: Profile der Porenwasserkonzentrationen von NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 im Sediment des Tiefwareensees (P 1) in ausgewählten Jahren vor (1998-2001) und während (2002 und 2005) der Zugabe der Fällmittelkombination Aluminat/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Die NH_4^+ -Konzentrationen im Interstitial nahmen mit der Sedimenttiefe stetig zu, dabei war der Anstieg in der Sediment-Wasser-Grenzschicht (0 cm Sedimenttiefe) am

größten. Das deutet auf eine intensive Freisetzung von NH_4^+ aus den Sedimenten (Abb. 3-15).

Die SO_4^{2-} -Profile belegen hingegen die Diffusion von SO_4^{2-} aus dem Hypolimnion ins Sediment, wo SO_4^{2-} durch die mikrobielle Desulfurikation aufgebraucht wird: Die SO_4^{2-} -Konzentrationen nahmen mit der Sedimenttiefe rasch ab, in einer Tiefe von 6 bis 8 cm war es vollständig aufgezehrt (Abb. 3-15). Die Zone der höchsten Sulfatreduktion befand sich dabei während der gesamten Restaurierung in einer Sedimenttiefe von etwa 3 cm. Das heißt, sie hat sich in die gebildete Fällmittelauflage hinein verschoben.

Die Konzentrationen von CH_4 im Porenwasser steigen mit der Sedimenttiefe an (Abb. 3-15).

Die Verteilungsmuster der drei Parameter NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 unterschieden sich in den Jahren vor der Restaurierung nicht von denen während der Sedimentbehandlung, d. h. trotz massiver Veränderung der Sedimentstruktur durch die anwachsende Fällmittelauflage fanden ähnliche bakterielle Stoffumsetzungen statt.

4 Ergebnisse der Labor- und Enclosureversuche mit Depotstoffen

4.1 Nitrat-Speicherwirkung von Depotstoffen

Die Depotstoff-Suspension bildet nach dem Einbringen in Wasser große Flocken, die rasch sedimentieren.

Um die NO_3^- -Desorption aus der Depotstoff-Matrix zu bestimmen, wurde in Laborversuchen Deionat mit unterschiedlichen Mengen Depotstoff-Suspension versetzt und die zeitliche Zunahme der Nitratkonzentration im Überstand verfolgt.

Dabei zeigte sich, dass anfangs annähernd 96 % des eingesetzten Nitrats in der Matrix gebunden vorliegen. Die Desorption von Nitrat war zum Zeitpunkt t proportional der zugegebenen Depotstoffmenge und bildete in ihrem zeitlichen Verlauf eine exponentielle Sättigungskurve (Gleichung 4-1).

$$c_D = c_\infty - (c_\infty - c_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D}} \quad (\text{Gleichung 4-1})$$

mit $c_\infty = 100 \%$ (Endkonzentration)

$c_0 = 4 \%$ (Ausgangskonzentration)

$\tau_D = 11 \text{ d}$ (Zeitkonstante für die Desorption).

Die Depotwirkung hielt ca. 4 Wochen an, nach dieser Zeit waren mehr als 90 % der eingesetzten Nitratmenge vollständig in Lösung zu finden (Abbildung 4-1).

Wird anstelle von Deionat Leitungs- bzw. Seewasser eingesetzt, so ist die NO_3^- -Diffusion aufgrund des Ionengehalts (z.B. bis zu $50 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^- \text{-N}$) im Lösemittel wahrscheinlich verlangsamt (pers. Mitteilung Hillbrecht).

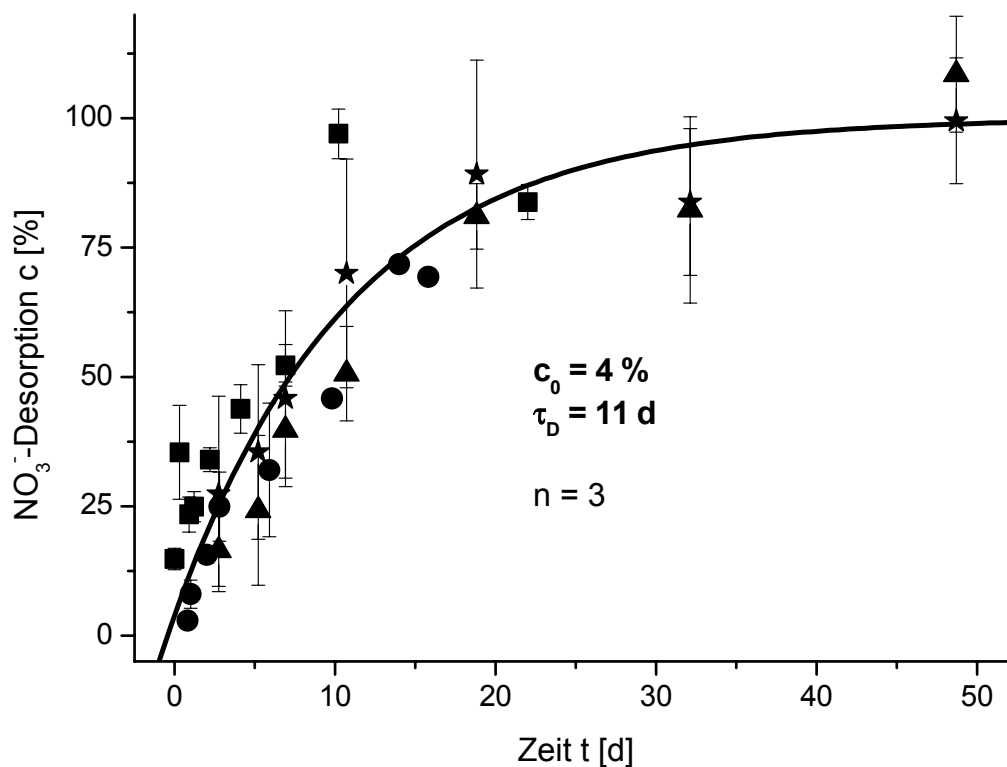


Abb. 4-1: Desorption des Nitrates aus dem Depotstoff in Flaschenversuchen und

exponentielle Anpassung der experimentell ermittelten relativen Konzentrationen unter Annahme einer Abhängigkeit $c[\%] = 100 - (100 - c_0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_D}}$. Zugabemengen Depot-Al/Fe: ★ 136,5 mg L⁻¹ N; ■, ▲ und ● 273 mg L⁻¹ N.

4.2 Einfluss von Depotstoffen auf verschiedene Sedimentparameter

4.2.1 Nitrat

Die im Laborversuch ermittelte Depotwirkung für Nitrat konnte auch bei Anwendung von Depotstoff zur Sedimentbehandlung nachgewiesen werden. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass jedes Sediment ein spezifisches Nitrat-Zehrungsverhalten zeigt, das die Diffusion überlagert. Prinzipiell lässt sich die Zehrung mit Hilfe einer Gleichung der Form

$$c_z(t) = c_1 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_z}} \quad (\text{Gleichung 4-2})$$

mit c_1 = Ausgangskonzentration (100 %)

τ_z = Zeitkonstante für die Zehrung

beschreiben. Für das Sediment vom Globsoowsee wurde die Konstante $\tau_z = 21$ d nach der Behandlung intakter Sedimentkerne mit Nitrat-Lösung experimentell ermittelt (Abb. 4-2).

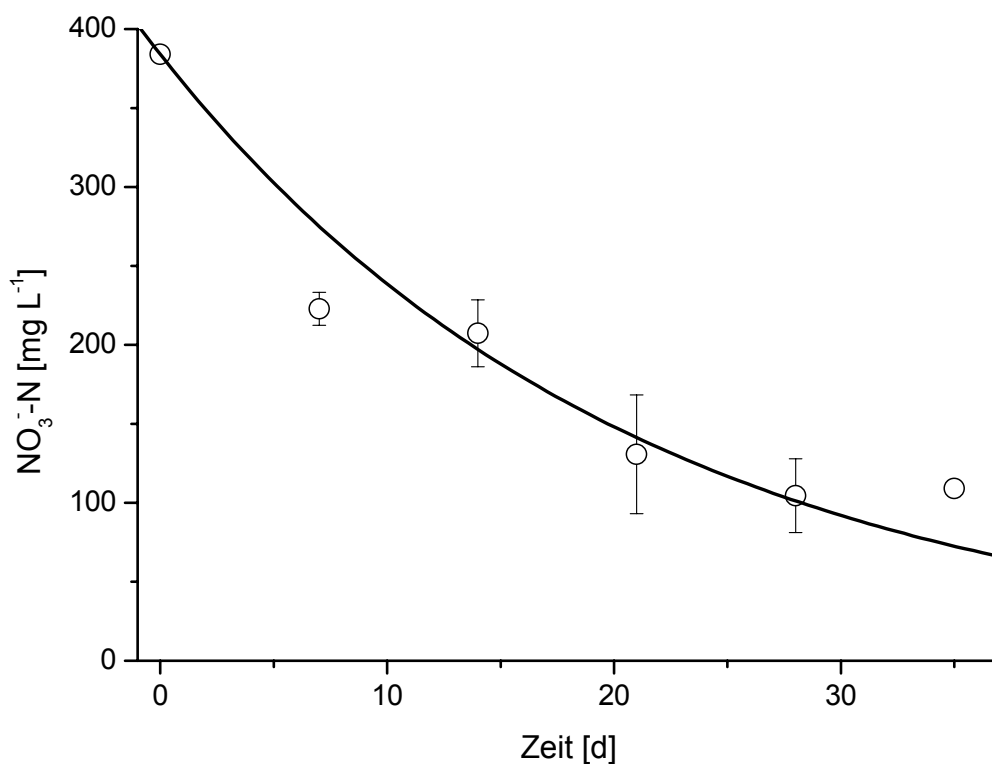


Abb. 4-2: Konzentrationsverlauf von NO_3^- im Überstand von Sedimentkernen des Globsoowsees, die mit NO_3^- -Lösung bis zum Erreichen einer Anfangskonzentration von $384 \text{ mg NO}_3^- \text{ N L}^{-1}$ behandelt wurden. Der Verlauf wurde gemäß Gleichung 4-2 angepasst, woraus sich die Konstante τ_z mit 21 d errechnete.

Aus den beiden Verlaufskurven für Desorption bzw. Zehrung (Gleichungen 4-1 und 4-2) lässt sich eine Resultierende als zu erwartender Nitrat-Konzentrationsverlauf

errechnen. Dazu werden die zeitlichen Ableitungen der Konzentration c_D für die Diffusion (Gleichung 4-3) sowie c_Z für die Zehrung (Gleichung 4-4) betrachtet:

$$\frac{dc_D(t)}{dt} = \frac{c_\infty - c_D(t)}{\tau_D} \quad (\text{Gleichung 4-3})$$

$$\frac{dc_Z(t)}{dt} = -\frac{c_Z(t)}{\tau_Z} \quad (\text{Gleichung 4-4})$$

Die zeitliche Änderung der resultierenden Konzentration c ergibt sich als

$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{dc_D}{dt} + \frac{dc_Z}{dt}$. Somit muss die Differentialgleichung $\frac{dc(t)}{dt} = \frac{c_\infty - c_D(t)}{\tau_D} - \frac{c(t)}{\tau_Z}$ mit der Anfangsbedingung $c(0) = c_0$ gelöst werden, was zu Gleichung 4-5 führt:

$$c(t) = \frac{1}{\tau_Z - \tau_D} \left\{ (c_\infty \tau_Z - c_0 \tau_D) e^{-\frac{t}{\tau_Z}} - (c_\infty - c_0) \tau_Z e^{-\frac{t}{\tau_D}} \right\} \quad (\text{Gleichung 4-5})$$

Aus dem Zeit-Abstand zwischen Resultierender und Zehrungskurve bei einer bestimmten NO_3^- -Konzentration lässt sich die Depotwirkung quantifizieren, also der Vorteil, den der Einsatz von Depotstoffen im Vergleich zu Nitratsalzen im jeweiligen Sediment bietet. Der errechnete Verlauf der NO_3^- -Konzentration nach Zugabe von Depotstoff stand in guter Übereinstimmung mit den NO_3^- -Konzentrationen, die im Inkubationsexperiment nach Behandlung der Sedimentkerne vom Globosowsee mit Depotstoff gemessen wurden (Abb. 4-3). Im Vergleich zum Konzentrationsverlauf nach Addition von NO_3^- ohne Depotwirkung (gestrichelte Linie) wird die NO_3^- -Verfügbarkeit im dargestellten Bereich um ca. 15 Tage verlängert.

Allgemein wächst die Depotwirkung, wird also die Verfügbarkeit einer bestimmten NO_3^- -Konzentration zeitlich verzögert,

- wenn c_0 möglichst klein ist, d. h. anfangs eine große Menge des eingesetzten NO_3^- in der Depotstoff-Matrix gebunden vorliegt und
- je langsamer die Diffusion abläuft, also je größer τ_D .

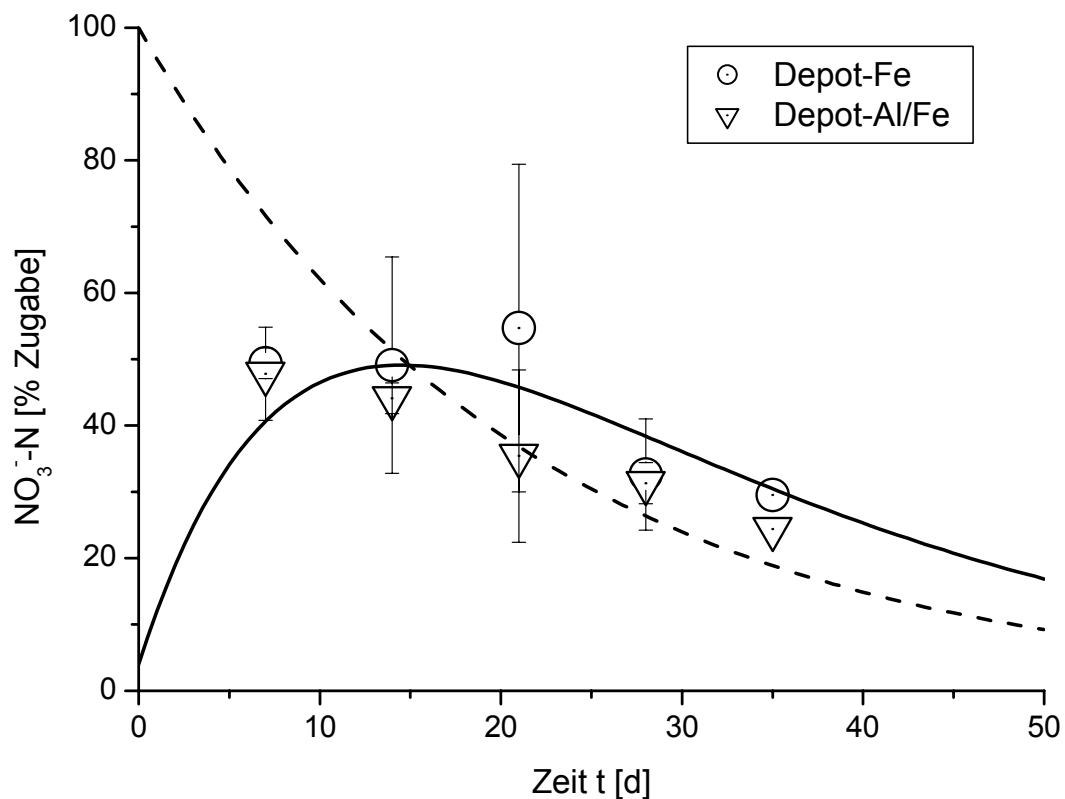


Abb. 4-3: Aus Desorption und Zehrung ($\tau_D = 11$ d und $\tau_Z = 21$ d) errechneter NO_3^- -Konzentrationsverlauf im Sediment des Globosowsees nach Behandlung mit Depotstoffen (ausgezogene Linie) im Vergleich zum theoretischen Zehrungsverlauf nach NO_3^- -Zugabe ohne Depotwirkung (gestrichelte Linie). Experimentell ermittelte Daten: \odot bzw. ∇ (Dosis: 50 g N m^{-2} , die Fehlerbalken stellen die Abweichung zwischen je 2 Parallelen dar).

Im Enclosure-Experiment traten im Epilimnion der behandelten Becken stark erhöhte NO_3^- -Konzentrationen bis 6 mg L^{-1} auf (Abbildung 4-4). Nimmt man vereinfachend an, dass die Nitratzehrung im Epilimnion aufgrund der hohen Konzentrationen vernachlässigbar ist und ein Nitratzustrom durch die Enclosure-Gegebenheiten ausgeschlossen werden kann, so deutet das darauf hin, dass nur etwa 35 % des eingebrachten NO_3^- die Sedimentoberfläche erreichten. Offensichtlich wurde die Depotstoff-Matrix durch die mechanische Beanspruchung der Suspension während der Ausbringung teilweise zerstört. Das Konzentrationsmaximum an der Sediment-

Wasser-Grenze einen Monat nach der Zugabe belegt jedoch, dass die Depotstoff-Matrix die Sedimentoberfläche wenigstens zum Teil erreichte.

Das NO_3^- -Konzentrationsgefälle im anoxischen Hypolimnion zwischen 6 und 8 m Wassertiefe ist Indiz für die NO_3^- -Zehrung durch denitrifizierende Bakterien.

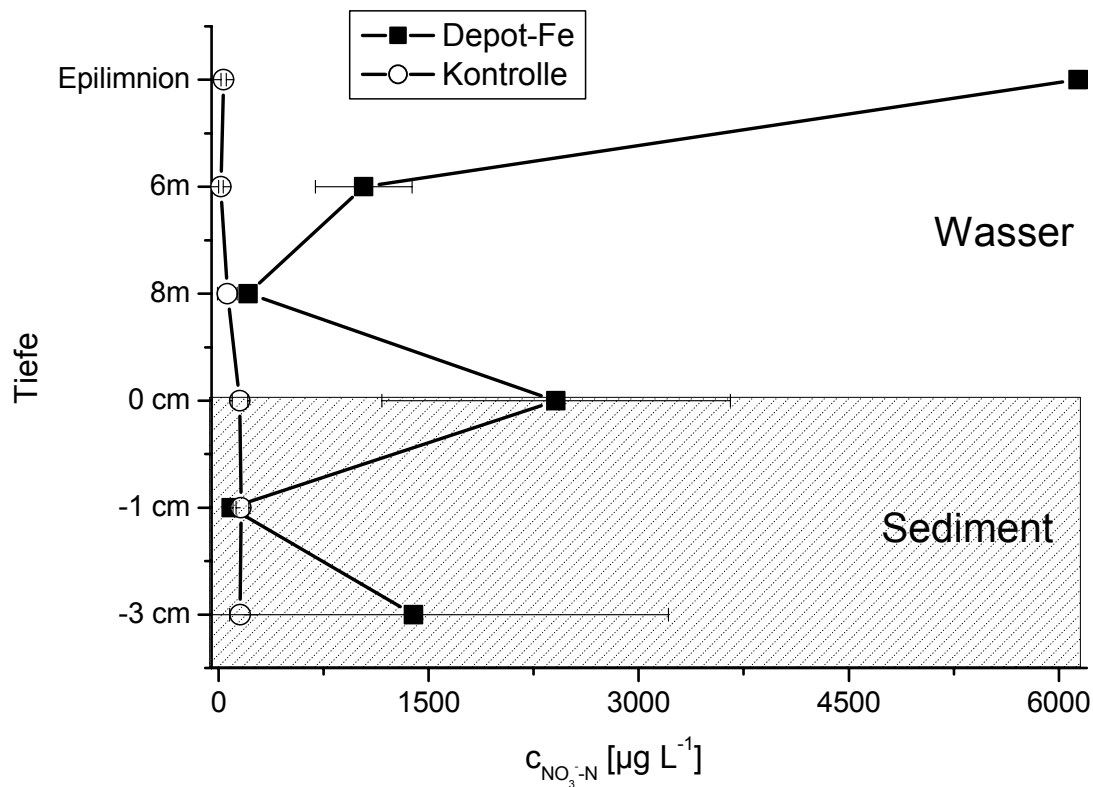


Abb. 4-4: Tiefenprofil der NO_3^- -Konzentrationen in Wasser bzw. Sediment in den Dagowsee-Enclosures 1 Monat nach der Behandlung (17.07.2002) mit Depot-Fe (50g N m^{-2}). Die Fehlerbalken entsprechen der Abweichung zwischen je 2 parallel behandelten Enclosure-Becken.

Der Depotstoff drang mindestens bis zu einer Tiefe von 4 cm ins Sediment ein, die NO_3^- -Konzentrationen an der Sedimentoberfläche lagen im Bereich zwischen 2,4 und $0,4\text{ mg L}^{-1}$. Im Vergleich mit den Kontroll-Enclosures war die NO_3^- -Konzentration an der Sediment-Wasser-Grenze nach der Behandlung mit Depot-Fe mindestens 3 Monate lang signifikant erhöht (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Konzentrationen von NO_3^- und SRP an der Sedimentoberfläche der Enclosure-Becken. Die Abweichungen stellen den Unterschied zwischen jeweils 2 parallel behandelten Becken dar (n.b. bedeutet nicht bestimmt).

DATUM	$\text{NO}_3^- [\mu\text{G L}^{-1}]$		SRP $[\mu\text{G L}^{-1}]$	
	Depot-Fe	Kontrolle	Depot-Fe	Kontrolle
27.05.2002	n.b.	n.b.	171 ± 131	276 ± 132
17.07.2002	2410 ± 1244	153 ± 56	112 ± 24	439 ± 127
12.08.2002	939 ± 1016	59 ± 3	22 ± 11	567 ± 54
18.09.2002	403 ± 29	42 ± 30	16 ± 8	706 ± 230
17.06.2003	n.b.	n.b.	125 ± 167	863 ± 63

4.2.2 SRP und P-Bindungsformen

Die Phosphor-Rücklösung aus den anoxischen Sedimenten wurde infolge der Depotstoff-Zugabe bei allen Versuchen gesenkt bzw. vollständig unterbunden. Als kleinste erforderliche Zugabemenge erwies sich beim Inkubationsversuch mit Kernen vom Globosowsee $12,7 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2}$ (Abb. 4-5). Diese Dosis verhinderte die P-Rücklösung während des Versuchszeitraumes von 20 Tagen, während $2,5 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2}$ dazu nicht ausreichten.

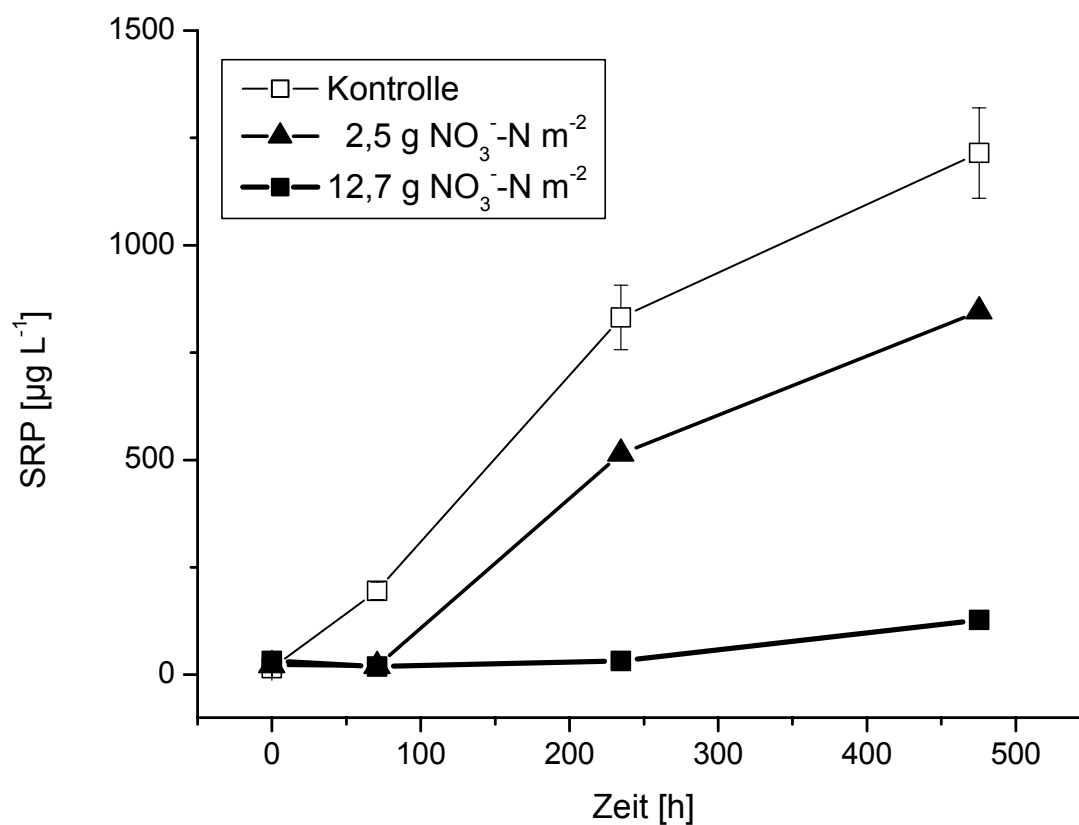


Abb. 4-5: Entwicklung der SRP-Konzentrationen im überstehenden Wasser von inkubierten (19.02. – 11.03.2002) Sedimentkernen des Globsoowsees, die mit unterschiedlichen Dosen Depot-Fe behandelt wurden, im Vergleich zu den Kontrollen.

Bei einer Depotstoff-Dosis von 50 g NO_3^- -N, 66 g Fe^{3+} und 51 g Ca^{2+} je m^2 lagen die P-Diffusionsraten im Enclosure-Versuch auch ein Jahr nach der Behandlung noch unter 0 (Abb. 4-6).

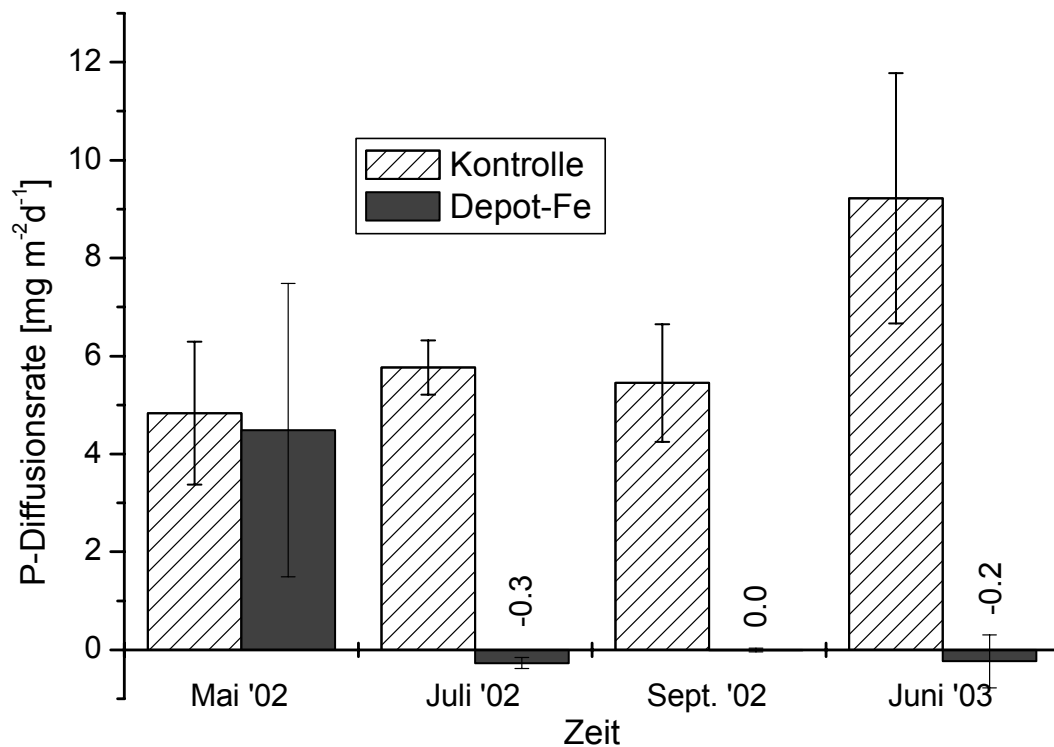


Abb. 4-6: SRP-Diffusionsraten an der Sediment-Wasser-Grenzschicht der Enclosure-Becken des Dagowsees vor (Mai '02) und nach der Behandlung mit Depot-Fe im Vergleich mit den unbehandelten Kontrollen. Die Fehlerbalken repräsentieren jeweils die Abweichung zwischen den beiden parallel behandelten Becken.

Leider waren die im Wasserkörper der Enclosures erhobenen Daten größtenteils nicht verwertbar. Durch teilweise massiven Bewuchs der Trennwände mit fädigen Algen, durch brütende Möwen und unterschiedlichen Fischbestand nahm die Sedimentbehandlung nur einen untergeordneten Einfluss auf die Entwicklung im Freiwasser. Ein vermutetes Leck, das den Zustrom von Seewasser zulassen könnte, wurde von eingesetzten Tauchern nicht bestätigt.

Die Zugabe eines chemischen Fällmittels führt zu massiven Änderungen in der Festphase der Sedimente.

4 Depotstoffe

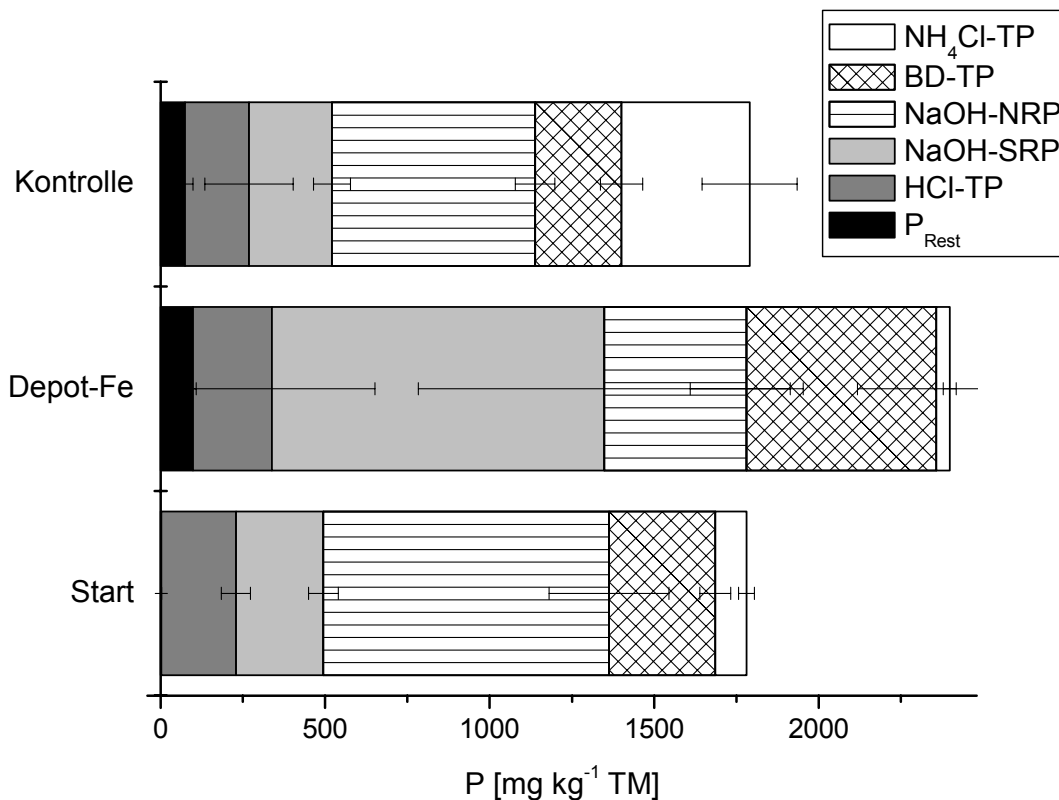


Abb. 4-7: Anteile der extrahierten P-Bindungsformen (Hupfer et al. 1995) in der obersten Sedimentschicht (0-2 cm) der Dagowsee-Enclosure vor (Start) bzw. 1 Jahr nach der Behandlung mit Depotstoff (Kontrolle und Depot-Fe am 17.06.2003).

Die Fällungsreaktion spiegelte sich in der Erhöhung des Gesamt-TP-Gehaltes im Sediment wider und führte zu Veränderungen der P-Bindungsverhältnisse im Sediment der mit Depotstoff behandelten Dagowsee-Enclosure (Abb. 4-7). Der Gehalt an NaOH-SRP wurde nach der Behandlung mehr als verdoppelt, und auch BD-TP erhöhte sich deutlich, während die Anteile an organisch gebundenem (NaOH-NRP) und gelöstem bzw. labil adsorbiertem P zurückgingen. In den Kontroll-Enclosures wurden vergleichsweise geringe Änderungen der Bindungsverhältnisse registriert.

4.2.3 Produkte mikrobieller Umsetzungsprozesse (O_2 , NH_4^+ , SO_4^{2-} , CH_4)

Die O_2 -Zehrung im überstehenden Wasser bzw. im Hypolimnion wurde weder bei den Inkubationsexperimenten im Labor noch beim Enclosure-Versuch von der NO_3^- -Zugabe beeinflusst (Abb. 4-8).

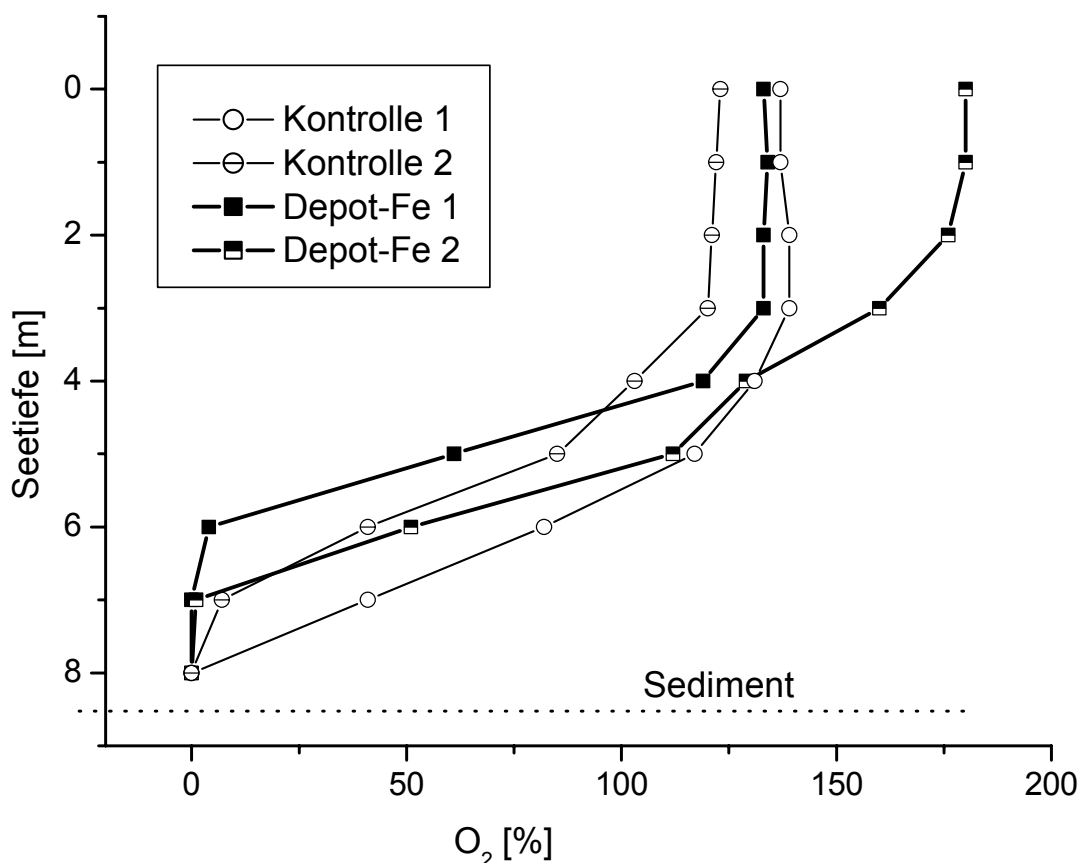


Abb. 4-8: Sauerstoffsättigung in behandelten (Depot-Fe 1 und 2) und unbehandelten (Kontrolle 1 und 2) Becken der Enclosureanlage im Dagowsee einen Monat nach der Zugabe von Depot-Fe (17.07.2002).

Die Konzentrationen von NH_4^+ , SO_4^{2-} and CH_4 im Interstitial und an der Sediment-Wasser-Grenze unterschieden sich bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten nicht zwischen den mit Depotstoff behandelten und den unbehandelten Sedimentkernen bzw. Enclosures (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Konzentrationen von NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 an der Sedimentoberfläche (5 cm über Sediment) der Dagowsee-Enclosure-Becken. Die Abweichungen sind durch die Differenz zwischen je 2 Parallelen bedingt.

Datum	NH_4^+ [mg L^{-1}]		SO_4^{2-} [mg L^{-1}]		CH_4 [$\mu\text{mol L}^{-1}$]	
	Depot-Fe	Kontrolle	Depot-Fe	Kontrolle	Depot-Fe	Kontrolle
27.05.2002			41 ± 10	41 ± 1	113 ± 12	168 ± 22
17.07.2002	4 ± 1	5 ± 1	41 ± 3	47 ± 2	1144 ± 736	710 ± 131
12.08.2002	4 ± 1	3 ± 1	29 ± 4	43 ± 2	815	859 ± 319
18.09.2002	6 ± 0	4 ± 0	21 ± 6	38 ± 7	1601 ± 94	1867 ± 686
17.06.2003	5 ± 5	4 ± 0	47 ± 8	59 ± 2	670 ± 730	550 ± 373

Lediglich bei den Labortests an inkubierten Sedimentkernen vom Globosowsee im Jahr 2002 wurde die Reduktion von SO_4^{2-} durch die Zugabe von Depotstoff vermindert (Abb. 4-9).

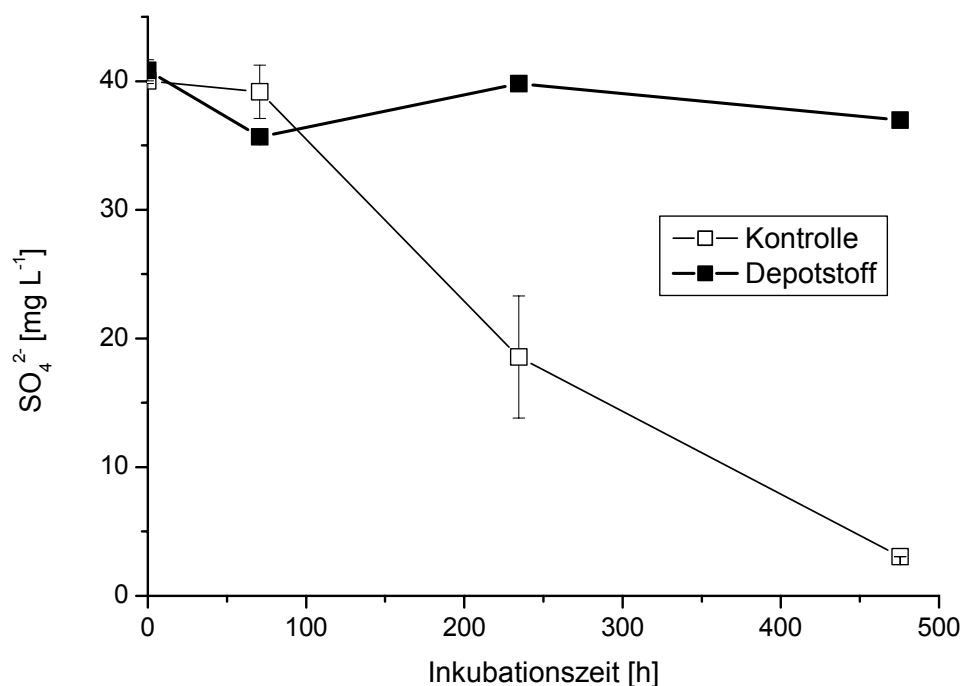


Abb. 4-9: Verlauf der SO_4^{2-} -Konzentrationen im überstehenden Wasser inkubierter Sedimentkerne vom Globosowsee (19.02. – 11.03.2002) nach der Behandlung mit Depot-Al/Fe ($12,7 \text{ g N m}^{-2}$) im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Die Fehlerbalken stellen die Abweichung zwischen jeweils 2 Parallelen dar.

Mit der Sedimentinkubation in gasdicht verschlossenen Flaschen wurde nachgewiesen, dass die Methanogenese bei der Behandlung mit Depotstoff vollständig unterdrückt wurde: Sogar bei den zusätzlich mit Substrat (Glukose) angereicherten Proben war im Vergleich zu den Kontrollen nur ein sehr geringer Anstieg der Methanbildung zu verzeichnen (Abb. 4-10).

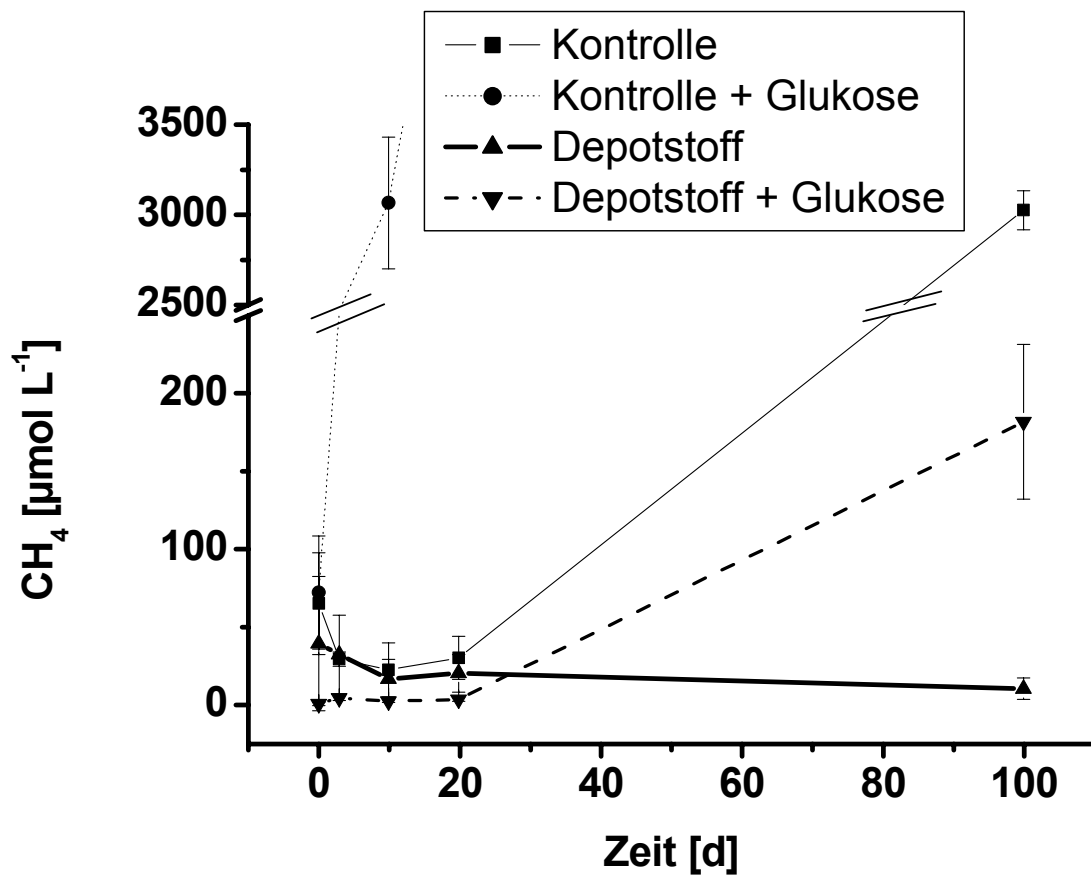


Abb. 4-10: Experiment mit Globosowsee-Sediment in gasdicht verschlossenen Flaschen: Entwicklung der CH_4 -Konzentrationen nach der Behandlung mit Depotstoff ($0,6 \text{ mg N mL}^{-1}$ Feuchtsediment) mit und ohne Substratanreicherung mit Glukose ($0,02 \text{ mM}$). Beachte die Unterbrechung der y-Achse zwischen 200 und $2500 \mu\text{mol CH}_4 \text{ L}^{-1}$. Die Fehlerbalken repräsentieren die Abweichung zwischen jeweils 3 Parallelen.

4.2.4 Phosphatase-Aktivität

Die charakteristischen Sättigungskurven der Phosphataseaktivität in den oberen Sedimentschichten von behandelten und unbehandelten Enclosure-Becken unterschieden sich signifikant voneinander (Abb. 4-11). Nach der Zugabe von Depot-Fe wurde eine höhere potenzielle maximale Phosphataseaktivität (V_{\max}) bei gleichzeitig verringertem K_m , also erhöhter Substrataffinität, beobachtet.

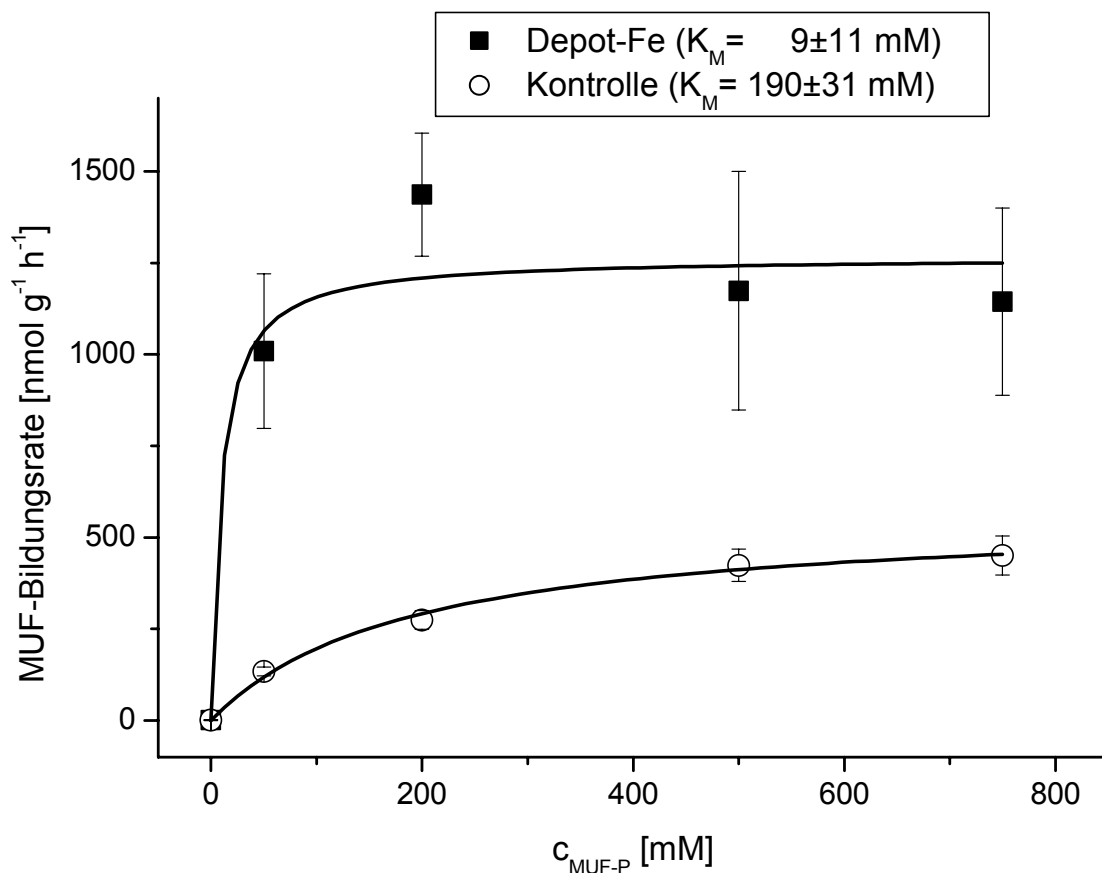


Abb. 4-11: Sättigungskurven der Phosphataseaktivität in der obersten Sedimentschicht (0-2 cm) der Dagowsee-Enclosures zwei Monate nach der Behandlung mit Depot-Fe (12.08.2002). Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung von jeweils 8 Einzelwerten (4 Parallelproben von 2 Becken) dar.

5 Diskussion und Ausblick

5.1 Abschätzung des Gefährdungspotenzials von Aluminium

In Zusammenhang mit der Anwendung Al-haltiger Fällmittel in der Seenrestaurierung wurden schon früh deren Auswirkungen auf Bakterioplankton (Steinberg & Nießlbeck 1981), Zooplankton (Sønnichsen 1978), benthische Invertebraten (Narf 1990) und Makrophyten (Mesner & Narf 1987) untersucht. Dabei ist es schwierig, zwischen möglichen toxischen Wirkungen von Al und den indirekten Wirkungen aufgrund der mit der Restaurierung veränderten Milieu-Verhältnisse (z.B. Nährstoffmangel) zu unterscheiden. Außerdem kann beispielsweise die Reduzierung bzw. Änderung im Artenspektrum von Makrophytenbeständen ein erwünschtes Ziel der Nährstofffällung sein.

Pilgrim & Brezonik (2005) bewerteten an zwei amerikanischen Seen, deren Zuflüsse mittels Al-Fällungen nährstoffreduziert wurden, das Risiko von Giftwirkungen in den Seen. Sie orientieren sich an den NOECs (no observed effect concentration) von Al für verschiedene Fische und Invertebraten. Obwohl bei der Zuflussbehandlung wesentlich höhere Al-Konzentrationen angewandt werden als bei einer Ganzseebehandlung, stuften sie das Risiko bei ausreichend hohen pH-Werten (> 7) als sehr gering ein.

Bei der Restaurierung am Tiefwareensee traten maximale Al-Konzentrationen in engem zeitlichen und räumlichen Zusammenhang zur Al-Zugabe auf. Durch die hypolimnische Zugabe wurde das Epilimnion nicht beeinflusst. Aufgrund der raschen Flockenbildung sanken die Konzentrationen von gelöstem Al auch unterhalb von 15 m bereits wieder ab. In eutrophierten Seen ist die O_2 -Zehrung der Sedimente sehr hoch, wodurch der Lebensraum Hypolimnion für höhere Organismen oft sehr eingeschränkt wird. Deshalb sollte eine Al-Zugabe in tiefen Seen bei stabiler Schichtung und möglichst fortgeschrittener Ausbildung anoxischer Bereiche im Hypolimnion durchgeführt werden. Es gibt Hinweise, dass Fische ein empfindliches Sensorsystem gegenüber gelöstem Al besitzen und Gebiete mit kurzfristig erhöhten Al-Konzentrationen vermutlich meiden (Exley 2000).

Bei Einhaltung geeigneter Zugabezeiten und -orte wird der hypolimnische Einsatz Al-haltiger Fällmittel zur Eutrophierungsminderung in geschichteten Seen mit vergleichbarer Pufferkapazität empfohlen.

Für Flachseen müssen Einschränkungen gemacht werden. Es ist möglich, dass beim Auftreten hoher pH-Werte (> 8), wie sie für Flachseen im Sommer charakteristisch sind, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ gebildet und somit auch die Al-P-Bindung wieder gelöst wird. Anderson (2004) und Steinmann et al. (2004) wiesen die Instabilität der Präzipitate unter hohen pH-Werten im Labor nach und warnen vor dem Einsatz Al-haltiger Fällmittel in Flachseen. Neben der Auflösung der Al-P-Bindung ist auch die bisher selten beschriebene Giftwirkung des Aluminat-Ions zu berücksichtigen (Gensemer & Playle 1999, Guibaud & Gauthier 2005, Gundersen et al. 1994). In zukünftige Untersuchungen von Al-Konzentrationen sollten Flachseen unbedingt einbezogen werden.

Zur Ermittlung von exakten Grenzwerten ist es weiterhin von Interesse, Al-Toxizitätsstudien an repräsentativen aquatischen und benthischen Organismen unter seenahen Bedingungen durchzuführen und die dabei auftretenden Al-Konzentrationen mit Hilfe der vorgestellten PCV-Methode zu verfolgen.

5.2 Sedimentveränderungen und deren Einfluss auf den P-Haushalt des Tiefwareensees

Im Ergebnis der Fällmittelzugaben wurde die chemische Zusammensetzung der Profundalsedimente des Tiefwareensees deutlich verändert. Die zugegebene Menge an Al verzehnfachte den Al-Gehalt der oberen Sedimentschichten, während die eingebrachte Ca-Dosis den relativen Ca-Gehalt nahezu konstant ließ (Abb. 3-10). Bei der Zugabe von Al-haltigen Fällmitteln bilden sich Hydroxidflocken mit hohem Wassergehalt, die als Auflage auf den Sedimenten eine Verringerung der relativen Trockenmasse in den oberen Sedimentschichten erwarten lassen (Cooke et al. 1993a). Durch die Zugabe von Kalkmilch wird die Sedimentauflage hingegen verfestigt (Dittrich et al. 2000). Der im Ergebnis der Kombination beider Fällmittel am Tiefwareensee geringfügig erhöhte Wassergehalt in den Sedimenten ist ein Beleg für den stärkeren Einfluss des Aluminats gegenüber dem $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Mit mittleren CaCO_3 -Gehalten zwischen 35 und 45 % der TM sind die Sedimente des Tiefwareensees von jeher kalkreich. Der hohe Anteil an CaCO_3 ist das Resultat pelagischer Kalzitfällungen und charakteristisch für viele Seen der norddeutschen Tiefebene (Koschel et al. 1983). Da bei diesen Seen die höheren Sedimentationsraten organischer Substanzen mit einem verstärkten Kalziteintrag in die Sedimente verbunden sind, wurde mit steigender Trophie sogar eine Abnahme der Gehalte an organischen Substanzen und TP sowie des molaren Verhältnisses C:P in den Sedimenten beobachtet (Gonsiorczyk 2002).

Der trophische Zustand eines Sees ist ursächlich für dessen Sedimentbeschaffenheit verantwortlich.

Als Reaktion auf die massive künstliche Veränderung der Sedimentzusammensetzung im Tiefwareensee wurden zunächst die thermodynamisch gesteuerten physikalisch-chemischen Diageneseprozesse verstärkt. Das sind vor allem die Bindung von SRP als anorganischer partikulärer P an die zugegebenen Bindungspartner (Anstieg von TP, Abb. 3-6) und die Erhöhung des pH.

Die während der Restaurierung zusätzlich im Sediment des Tiefwareensees festgelegten 2 t P wurden hauptsächlich an Al gebunden. Der Einfluss der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Zugabe auf die P-Retention ist noch nicht geklärt. Eine erste geochemische Modellierung der Messwerte für die Ionen im Porenwasser deutete nicht auf Bedingungen für eine Kalzitbildung im Sediment. Der Anteil des an Ca gebundenen P, der in der HCl-Fraktion gemessen wurde, hat sich durch die Kalkzugabe praktisch nicht verändert (Abb. 3-9). Das steht in Übereinstimmung mit Gonsiorczyk (2002), der bei Untersuchungen zahlreicher Nordbrandenburger Seen keinen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an CaCO_3 und dem HCl-TP im Sediment fand.

Die erhöhte Alkalinität kann vor allem im Epilimnion nach der Fällmittelzugabe günstige Bedingungen für die Kalzitfällung als Selbstreinigungsmechanismus und damit für die Stabilisierung des mesotrophen Zustands bieten.

Zur Einschätzung der P-Retention sind sowohl der im Sediment vorhandene P-Pool als auch die P-Fluxe aus dem Sediment von Bedeutung (Lewandowski et al. 2002b). Das P-Freisetzungspotenzial wurde mit unterschiedlichen Methoden vor der Fällmittelzugabe auf Werte zwischen 1 und 7 t P geschätzt. Die SRP-Rücklösung und -Dif-

fusion findet auch in und aus Sedimenttiefen > 20 cm statt. Eine exaktere Prognose anhand der TP-Profile im Sediment hätte ein tiefer gehendes Sedimentprofil sowie eine Datierung erfordert. Für weitere Restaurierungsvorhaben ist es sehr ratsam, die Sedimentprofile bereits im Rahmen der Voruntersuchungen zu datieren und gründlich zu interpretieren. Wünschenswert ist weiterhin die Untersuchung der Sedimentbeschaffenheit in unterschiedlichen Wassertiefen.

Der mobilisierbare P-Pool nahm aufgrund der Fällmittelzugabe auf 1,6 t P (2005) ab. Gleichzeitig sank die P-Freisetzungsrate von 1,4 t P vor auf 0,005 t P am Ende der Maßnahme.

Reitzel et al. (2005) registrierten im Lake Sønderby (Dänemark) mit der Sedimenttiefe abnehmende Konzentrationen an mobilisierbarem P und fanden zusätzlich eine quantitative Übereinstimmung zwischen der P-Rücklösung während der Sommerstagnation und der Abnahme der mobilen P-Formen im Sediment im gleichen Zeitraum. Der Gehalt an mobilisierbarem P war in den oberen 4 cm Sediment im Winter fast doppelt so hoch wie am Ende der Sommerstagnationsperiode. Für den Tiefwareensee ließ sich eine vergleichbare saisonale Schwankung in den P-Gehalten des Sediments nicht feststellen. Die TP-Konzentrationen lagen beispielsweise am Ende der Sommerstagnation im September 1998 sogar über denen während der Frühjahrszirkulation (März 1999) (Abb. 3-4). Ursachen dafür können die intensiven Sedimentationsprozesse während des Sommers, Heterogenitäten der Sedimente (Lewandowski et al. 2002a) sowie Messungenauigkeiten sein. Wahrscheinlich ist es ein Indiz für die oben beschriebene fortdauernde P-Rücklösung aus tiefen Sedimentschichten (Kapitel 3.2.3).

Ausgehend davon, dass sich AlPO_4 bildet, kann das Al:P-Verhältnis der Präzipitate im Sediment theoretisch 1:1 erreichen (Cooke et al. 1993a). Die Sorption von P an Al-Hydroxide wird dagegen zu höheren Al:P-Verhältnissen führen.

Im Süßen See fanden Lewandowski et al. (2003) etwa 10 Jahre nach der Sedimentbehandlung mit Al-Salzen ein molares Verhältnis Al:P von 2,1. Die Sedimentuntersuchungen am Tiefwareensee zeigten ein Al:P-Verhältnis zwischen 3 und 24 in frisch gefällten Präzipitaten, das sich im Laufe der Zeit (zunehmende Sedimenttiefe und zeitlicher Abstand zur Fällung) verringerte (Abb. 3-12). Das spiegelt sowohl die fortschreitende Hydrolyse der Al-Hydroxide (Austausch von OH^- gegen PO_4^{3-}) als

auch die P-Verfügbarkeit im Sediment wieder. Da das Al im Sediment verblieb und der P-Eintrag aus dem Wasserkörper während der Restaurierung abnahm, wird angenommen, dass der aus tieferen Sedimentschichten heraufdiffundierte P an Al gebunden wurde. Im Moment der Fällung kann nur eine bestimmte vorliegende Menge an P mitgefällt werden, die im Nachhinein durch Rücklösung, Sedimentation und Diffusion aus tieferen Sedimentschichten ergänzt wird. In Laborversuchen wurde nachgewiesen, dass die P-Sorptionskapazität der Al-haltigen Sedimentschichten im Süssen See noch nicht erschöpft war (Lewandowski et al. 2003). Es ist möglich, dass das Al:P-Verhältnis in den untersuchten Sedimentschichten aufgrund von P-Mangel bei 2,1 stagnierte.

Gonsiorczyk (2002) fand dagegen in den Profundalsedimenten von 22 unbehandelten geschichteten Seen in Nordostdeutschland ein mittleres molares Al:P-Verhältnis von $11,5 \pm 4,9$. Wahrscheinlich enthielten die von Gonsiorczyk (2002) untersuchten Sedimente Al-haltige Bestandteile (z.B. Tone), die bei der Extraktion mit 1M NaOH zusammen mit den Al-P-Verbindungen teilweise in Lösung gingen. Dann würde das ermittelte Al:P-Verhältnis für die Sedimentzusammensetzung insgesamt gelten, nicht jedoch für die Al-P-Verbindungen.

Berkowitz et al. (2006) diskutieren anhand von Sorptionsuntersuchungen zwei Mechanismen der Al-P-Bindung: Wird SRP an amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ adsorbiert, so kristallisiert dieses im Verlauf von Monaten zu Gibbsit (Berkowitz et al. 2005), welcher aufgrund seiner kleineren Oberfläche eine verringerte Sorptionskapazität aufweist. Das Al:P-Verhältnis stieg dabei von 11 bis auf >20 . Die zweite Möglichkeit besteht in der direkten Ausfällung von AlPO_4 bzw. Übergangsphasen wie $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-AlPO}_4$. Diese Verbindungen führen zu kleineren Al:P-Verhältnissen. Zur Aufklärung der Bedingungen und Mechanismen der Al-P-Sorption sowie der Struktur der Präzipitate im Sediment sind weitere, vor allem Langzeituntersuchungen erforderlich.

Von generellem Interesse ist eine optimale Al-Dosierung. Rydin et al. (2000) ermittelten an 6 amerikanischen Seen, die längstens 2 Jahre zuvor mit Al-Salzen behandelt worden waren, eine durchschnittliche molare Relation von 12 :1 zwischen zugegebenem Al und Al-gebundenem P. In Arbeiten von James (2005) und Rydin & Welch (1999) wird ein Verhältnis $\text{Al} : \text{P} = 100$ empfohlen, um eine nachhaltige Verringerung der TP-Konzentrationen im Wasser zu erzielen. Allerdings bezieht sich dieses Ver-

hältnis nicht auf die Zusammensetzung der Präzipitate, sondern auf die Al-Dosis, die erforderlich ist, um den mobilen und den mobilisierbaren P dauerhaft im Sediment zu binden. Entscheidend ist also die Quantifizierung des mobilisierbaren P oder anders ausgedrückt des P-Freisetzungspotenzials (vergleiche auch Kapitel 3.2.3). James (2005) berechnet die Menge an mobilisierbarem P im Squaw Lake (Wisconsin, USA) aus dem Gehalt an redoxsensitiv gebundenem P (d.h. NH_4Cl - und BD-P) in den oberen 10 cm Sediment. Daraus resultiert wahrscheinlich eine Unterschätzung, da der organisch gebundene P (NaOH-NRP) nicht einbezogen ist. Dieser wird zwar nicht unmittelbar an Al gebunden, unterliegt jedoch einer schnellen Umsetzung, bei der SRP freigesetzt wird, und muss deshalb dem mobilisierbaren P-Pool hinzugerechnet werden (Reitzel et al. 2003). Eine weitere Unsicherheit der Methode ist die Abschätzung der Sedimenttiefe. Im Tiefwareensee erfolgte die P-Freisetzung vor der Restaurierung auch aus Sedimenttiefen unterhalb von 10 cm. Insgesamt erscheint ein Al:P-Verhältnis von 100 aufgrund der Unterschätzung des mobilisierbaren P zu hoch.

Reitzel et al. (2003 und 2005) ermittelten in Labor- und Enclosure-Versuchen das molare Verhältnis von erforderlicher Al-Dosis zu mobilisierbarem P für den dänischen Flachsee L. Sønderby mit 4:1. Das erscheint angemessen, weil bei genauer Bestimmung des mobilisierbaren P-pools ein vierfacher Al-Überschuss (gegenüber Al:P=1 im unbehandelten Sediment) Sorptionsverluste, die durch schwer vorhersagbare Bedingungen (z. B. P-Verfügbarkeit) in der Praxis vorkommen, ausgleichen kann.

Anhand eines Einbox-Modells (Imboden & Gächter 1978, Hupfer & Scharf 2002) kann eine Prognose zur weiteren Entwicklung der P-Bilanz im Tiefwareensee erstellt werden. Dazu wurden zusätzlich zu den bisher verwendeten Bilanzgrößen (Kapitel 3.2.4) der Stratifikationsfaktor β sowie die Sedimentationsrate σ eingeführt. Der dimensionslose Stratifikationsfaktor β gibt das Verhältnis zwischen der mittleren P-Konzentration im See und der im Abfluss wieder und wird nach Gleichung 5-1 berechnet. Er hängt von der Morphometrie ab und beträgt im Tiefwareensee 0,5.

$$\beta = \frac{P_{\text{Export}}}{P_{\text{See}}} * \tau \quad (\text{Gleichung 5-1})$$

$$\sigma = \frac{NS}{P_{\text{See}}} \quad (\text{Gleichung 5-2})$$

β Stratifikationsfaktor [dimensionslos],

P_{Export} P-Export [kg a^{-1}],

τ mittlere Wasserverweilzeit [a],

P_{See} P-Inhalt des Sees [kg],

σ Sedimentationsrate [a^{-1}] und

NS P-Nettosedimentation [kg a^{-1}].

Aufgrund der hypolimnischen P-Fällung stieg β während der Fällmittelzugabe auf 1.

Die Sedimentationsrate σ wird gemäß Gleichung 5-2 ermittelt. Sie gibt den Anteil des jährlich im Sediment festgelegten P in Relation zum P-Inhalt des Sees an, ist also ein Maß für die P-Retention der Sedimente. σ war im Tiefwareensee mit $0,03 \text{ a}^{-1}$ vor der Restaurierung sehr niedrig, stieg im Verlauf der Fällmitteleinbringung bis auf $3,6 \text{ a}^{-1}$ im Jahr 2004 und sank im Jahr 2005 auf $2,5 \text{ a}^{-1}$.

Sind β und σ bekannt, so kann bei einem bekannten P-Import die zu erwartende mittlere P-Konzentration cP_{stat} im See wie folgt abgeschätzt werden:

$$cP_{stat} = \frac{cP_{Import}}{\tau * \left(\frac{\beta}{\tau} + \sigma \right)} \quad (\text{Gleichung 5-3})$$

cP_{stat} mittlere P-Konzentration im See [$\mu\text{g L}^{-1}$] und

cP_{Import} mittlere Konzentration im Zufluss [$\mu\text{g L}^{-1}$].

Die Einstellung eines neuen stationären Gleichgewichts erfordert eine Anpassungszeit, und während dieser Zeit kann die jeweils aktuelle P-Konzentration $cP_{aktuell}$ mit Hilfe von Gleichung 5-4 ermittelt werden:

$$cP_{aktuell} = \Delta cP * e^{-\frac{\beta}{\tau + \sigma}} + cP_{stat} \quad (\text{Gleichung 5-4})$$

$cP_{aktuell}$ aktuelle P-Konzentration im See [$\mu\text{g L}^{-1}$],

ΔcP Änderung der P-Konzentration im See im betrachteten Zeitraum [$\mu\text{g L}^{-1}$].

Bei der derzeitigen mittleren P-Konzentration im Zufluss von $cP_{\text{Import}} = 85,6 \mu\text{g L}^{-1}$ wäre ohne die Fällungsmaßnahmen gemäß Gleichung 5-3 die Einstellung einer mittleren Konzentration im See von $cP_{\text{stat}} = 131 \mu\text{g L}^{-1}$ nach etwa 20 Jahren zu erwarten gewesen (Strichlinien in Abb. 5-1 A und B).

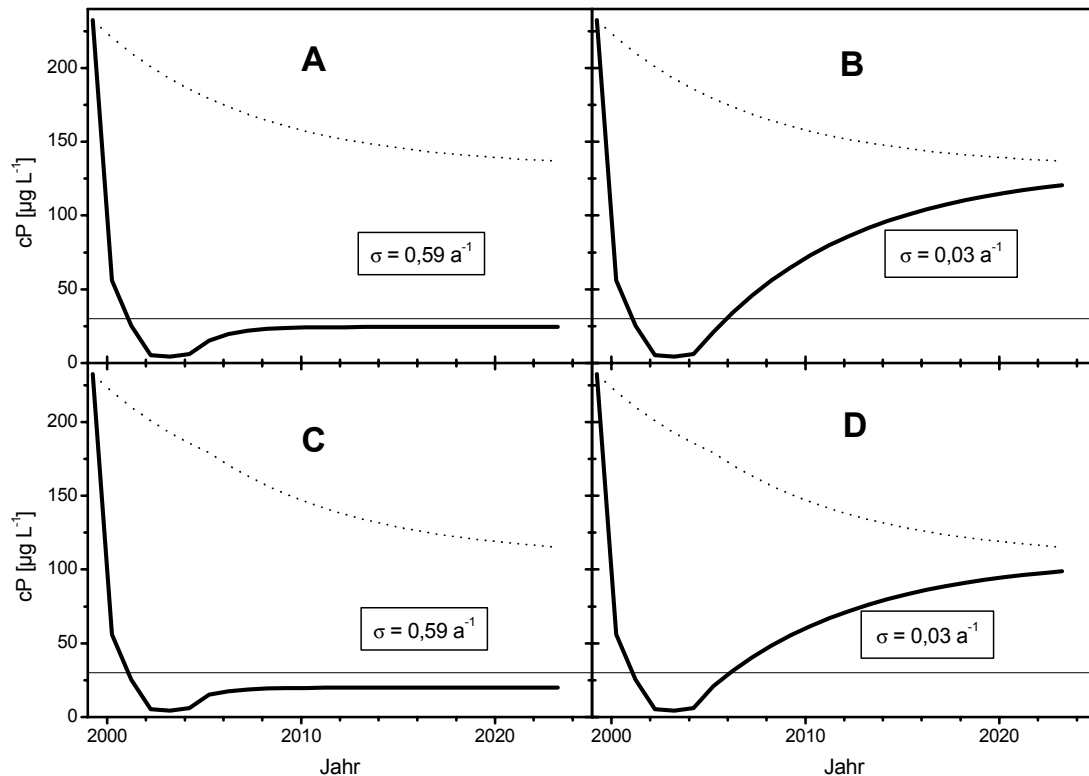


Abb. 5-1: Modellierung und Prognosen zur P-Entwicklung im Tiefwareensee von 1999 bis zum Jahr 2024 (fette Linien). Die Zugabe der Fällmittelkombination Aluminat/Kalk erfolgte in den Jahren 2001 bis 2005. Strichlinien – Verlauf ohne Fällmitteleinsatz, dünne Linien – Zielkonzentration $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Annahmen: $cP_{\text{See1999}} = 246 \mu\text{g L}^{-1}$; $cP_{\text{Import}} = 85,6 \mu\text{g L}^{-1}$ (A, B) bzw. $70 \mu\text{g L}^{-1}$ (C, D) (Berechnungen nach Hupfer & Scharf 2002).

Die Sedimentveränderungen infolge des Fällmitteleinsatzes spiegeln sich in der Erhöhung von σ wieder. Setzt man die sehr geringe Nettosedimentation von 1999 ($0,1 \text{ t a}^{-1}$, Tab. 3-2) ins Verhältnis zu P_{See2005} ($0,17 \text{ t}$, Tab. 3-2), so ergibt sich nach

Gleichung 5-2 $\sigma = 0,59 \text{ a}^{-1}$. In diesem Fall ist die mittlere stationäre P-Konzentration im See bei $24 \mu\text{g L}^{-1}$ zu erwarten (Abb. 5-1 A). Eine Vorhersage für σ nach Abschluss der Maßnahmen ist schwierig, da die Reaktionen der Sedimente auf die veränderten Eintrags-, P-Bindungs- und Milieuverhältnisse sehr vielfältig sein können. Falls sich nach Abschluss der Fällmittelzugabe ähnliche Sedimentverhältnisse wie vorher einstellen ($\sigma = 0,03 \text{ a}^{-1}$), würde sich die mittlere P-Konzentration im See innerhalb von ca. 20 Jahren bei $131 \mu\text{g L}^{-1}$ einpegeln (Abb. 5-1 B).

Ein weiteres Szenario entsteht, wenn die externe P-Last weiter gesenkt wird. Realistisch ist, die Reduktion in der Größenordnung der derzeitigen P-Einträge aus dem Melzer See anzunehmen. Das entspricht einer Senkung um ca. $15 \mu\text{g L}^{-1}$ (Koschel et al. 2004), so dass $cP_{\text{Import}} = 70 \mu\text{g L}^{-1}$ beträgt (Abb. 5-1 C und D).

Tab. 5-1: Zu erwartende mittlere Konzentrationen $cP_{\text{stat}} [\mu\text{g L}^{-1}]$ bei Variation von σ und der externen Last cP_{Import} .

$\sigma [\text{a}^{-1}]$	0,03	0,35	0,45	0,59
$cP_{\text{Import}} = 85,6 \mu\text{g L}^{-1}$	131	37	30	24
$cP_{\text{Import}} = 70 \mu\text{g L}^{-1}$	107	30	25	20

Die Sedimentationsrate σ hat dem Einbox-Modell zufolge einen stärkeren Einfluss auf die P-Entwicklung im Tiefwareensee als eine externe Lastsenkung (Abb. 5-1 und Tab. 5-1). Erreicht σ mindestens $0,45 \text{ a}^{-1}$, dann stellt sich nach dieser Prognose auch ohne weitere externe Lastsenkung die Zielkonzentration von $30 \mu\text{g P L}^{-1}$ ein.

Der dauerhaft eingelagerte Phosphor $P_{\text{permanent}}$ bestimmt die P-Nettosedimentation NS. Da der Quotient $\frac{P_{\text{permanent}}}{P_{\text{temporär}}}$ sich im Laufe der Restaurierung in den oberen 10 cm

Sediment etwa verdoppelte, ist demnach auch die NS und folglich σ gestiegen. Eine exakte Quantifizierung von σ ist allerdings mit den vorhandenen Daten und dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht möglich.

In dem Bestreben, die Auswirkungen der Fällungsmaßnahmen auf die P-Retention zu erklären, wurde das von Schauser (2002) entwickelte Sediment-Modell SPIEL (Sedimentary Phosphorus In Eutrophic Lakes) auf den Tiefwareensee angewandt (Zetzsche 2003). Als Eingangsvariable wurden die Sedimentation und die Sediment-

zusammensetzung der Jahre 1998 bis 2001 gewählt und anschließend für den Zeitraum vom 01.04.2001 bis 31.05.2002 simuliert. Die Übereinstimmung zwischen simulierten und gemessenen Werten für die P-Rücklösung aus den Sedimenten war gering. Eine Ursache dafür kann die fortdauernde SRP-Diffusion aus tiefen Sedimentschichten sein, die im Modell nicht berücksichtigt wurde.

Es ist anzunehmen, dass SRP aus tiefen Sedimentschichten an Al gebunden wird, das im Sediment überschüssig vorliegt. Aus dem Verhältnis von zugegebenem Al zum zusätzlich gebundenem P von 48 im Jahr 2005 kann man erwarten, dass die P-Sorptionskapazität des Al bei weitem noch nicht erschöpft ist. Eine weitere Verringerung der P-Importe sollte dennoch favorisiert werden, da sie in jedem Fall die erreichbare Gleichgewichtskonzentration von P im See verringert und so eine zusätzliche Sicherung des nachhaltigen Erfolges darstellt.

5.3 Depotstoffe und ihre Wirkung auf die P-Retention der Sedimente

Ziel der Depotstoff-Addition war die Reduktion der P-Rücklösung aus den Sedimenten. Die NO_3^- -Zehrung und die P-Rücklösung haben dieselben Ursachen: Sie steigen während des Sommers durch die Erhöhung der Temperaturen sowie aufgrund der Sedimentation organischen Materials. In dimiktischen Seen führt die Schichtung dazu, dass kein NO_3^- nachgeliefert werden kann und der gelöste P sich im Hypolimnion akkumuliert. Andersen (1982) fand bei Untersuchungen an dimiktischen Seen mit anoxischem Hypolimnion in Dänemark, dass keine signifikante P-Rücklösung stattfand, solange die hypolimnische NO_3^- -N-Konzentration mindestens 1 mg L^{-1} betrug, ohne damit einen kausalen Zusammenhang zwischen beiden Prozessen (NO_3^- -Zehrung und P-Rücklösung) herzustellen. In neueren Studien werden Mindestkonzentrationen an NO_3^- zur Unterbindung der P-Rücklösung nach Nitratzugabe genannt. Sie liegen in ähnlicher Höhe ($>1,4 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N bei Nowlin et al. 2005) oder geringer ($0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$ -N bei Søndergaard et al. 2000). Die zur Behandlung eines Gewässers erforderliche Depotstoff-Dosis kann unter Berücksichtigung dieser Zielwerte bei Einsetzen der sedimentspezifischen Zehrungskonstante τ_z in die Gleichung 4-5 berechnet werden.

Bei den inkubierten Sedimentkernen vom Globosowsee waren mindestens $12,7 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2}$ nötig, um die P-Rücklösung im Versuchszeitraum zu unterbinden (Abb 4-5). In der gleichen Größenordnung ermittelte auch Foy (1986) die erforderliche Mindestmenge zur Unterdrückung der P-Freisetzung aus dem Sediment des eutrophierten Sees White Lough (Nordirland) mit $30\text{-}60 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2}$ (Zugabe als $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Die im Enclosure-Versuch am Dagowsee eingebrachten $50 \text{ g NO}_3^- \text{-N m}^{-2}$ verhinderten die P-Diffusion aus den Sedimenten für mindestens 1 Jahr (Abb. 4-6).

Auch in einer oxidierten Sedimentoberfläche kann P nur dann gebunden werden, wenn ausreichend Fe als Bindungspartner zur Verfügung steht. Für Flachseen wurde ein Masseverhältnis Fe : P von mindestens 15 angegeben als Voraussetzung dafür, dass eine Sedimentoxidation erfolgreich als Restaurierungsmaßnahme zur Verhinderung der internen P-Rücklösung eingesetzt werden kann (Jensen et al. 1992).

Mit dem Depotstoff werden gleichzeitig die P-Bindungspartner Fe, Ca und Al (bei Depot-Al/Fe) eingebracht. Das Masseverhältnis Fe : N : Ca beträgt $1 : 0,7 : 0,7$ bei Depot-Fe bzw. $\text{Fe}+\text{Al} : \text{N} : \text{Ca}$ entsprechend $1 : 1,2 : 1,3$ für Depot-Al/Fe. Durch diese Kombination treten Synergieeffekte auf: NO_3^- stellt zunächst einen sogenannten Redoxpuffer (Andersen 1982) dar, welcher die Reduktion von Fe^{3+} verhindert. Zusätzlich wird freies Fe^{3+} als Bindungspartner bereitgestellt. Die NO_3^- -Reduktion verursacht eine pH-Erhöhung, was wiederum die permanente P-Bindung an Ca (als $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ bzw. adsorbiert an CaCO_3) fördert (Koschel et al. 1983, Dittrich et al. 2000). Na & Park (2004) stellten in Laborversuchen fest, dass die Addition von Ca^{2+} kombiniert mit NO_3^- die P-Rücklösung effektiver unterbinden konnte als ohne NO_3^- . Um die genannten Prozesse besser voneinander abgrenzen und möglichst quantifizieren zu können, sind weitere Untersuchungen erforderlich, die die Wirkung der Einzelkomponenten im Vergleich mit Kombinationen nachweisen sollten.

Fe^{3+} wurde beim Enclosure-Versuch sehr hoch dosiert ($66,3 \text{ g Fe m}^{-2}$) und als P-Bindungspartner genutzt. In manchen Studien wird infolge der Redoxerhöhung bzw. -stabilisierung durch NO_3^- eine rückläufige Fe^{2+} -Freisetzung zugleich mit der verminderten P-Rücklösung beobachtet (Foy 1985, Søndergaard et al. 2000). Feibicke (1997) beobachtete allerdings eine Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration in Sedimentnähe nach der NO_3^- -Zugabe und folgerte daraus auf eine oxidative Freisetzung aus

FeS. Da im Depotstoff die Zugabe von NO_3^- stets mit der von Fe^{3+} kombiniert ist, entsteht ein komplexeres Bild: Bei den behandelten Enclosures im Dagowsee stellte sich an der Sedimentoberfläche (0-2 cm) eine mittlere Konzentration von ca. 5 mg $\text{Fe}^{3+} \text{ L}^{-1}$ im Porenwasser ein, die auch 1 Jahr nach der Behandlung nachgewiesen wurde. Die sehr niedrigen SRP-Konzentrationen in der gleichen Schicht deuten darauf hin, dass die P-Bindekapazität des Fe^{3+} bei weitem nicht erschöpft ist, ein Effekt, der die Langzeitwirkung der Maßnahme verbessern kann. In tieferen Sedimentschichten freigesetzter und nach oben diffundierender P kann damit wirksam abgefangen werden.

Die Erhöhung des P-Anteils in der BD-Fraktion bei den behandelten Enclosures beweist, dass das zugegebene Fe^{3+} tatsächlich als P-Bindungspartner fungiert. Die gleichzeitige Verringerung des P-Anteils in der NH_4Cl -Fraktion, also des sofort verfügbaren P, erklärt die erhöhte Bindungsstabilität und folglich verminderte P-Rücklösung aus den Sedimenten der behandelten Enclosures.

In bisher beschriebenen erfolgreichen Restaurierungen wurden wesentlich größere Fällmittelmengen eingesetzt, häufig waren Mehrfachanwendungen erforderlich, und die Applikation mit verschiedensten Sediment-Rechen war technisch sehr aufwendig: Im L. Lillesjön (Schweden) beispielsweise wurden 141 g NO_3^- -N, 146 g Fe^{3+} und 180 g $\text{Ca}^{2+} \text{ m}^{-2}$ in einer 7-tägigen aufwendigen Applikation ins Sediment eingebracht (Ripl 1976). Weitere Beispiele sind in Tab. 5-2 zusammengestellt.

Obwohl zahlreiche Applikationen von NO_3^- bzw. Fe^{3+} zur Sedimentbehandlung in eutrophierten Seen beschrieben sind, ist ein Vergleich durch die unterschiedlichen Betrachtungsweisen der Verfasser erschwert. Die Schwerpunkte wie z.B. erforderliche Mindestmengen an Fällmittel, Langzeitwirkung oder ökonomische Aspekte werden unterschiedlich gesetzt. Dazu kommen sehr differenzierte hydrologische und morphometrische wie auch eutrophierungsgeschichtliche Gegebenheiten der betrachteten Gewässer. Mit Hilfe von Tabelle 5-2 soll dennoch der Versuch unternommen werden, ausgewählte Kriterien aus der Literatur zusammenzufassen und zu interpretieren.

Tab. 5-2: Literaturübersicht zu Sedimentbehandlungen mit NO_3^- , welche erfolgreich die P-Rücklösung aus Sedimenten verminderten.

Applikation- sort	Zugabe- menge [g m ⁻²]		Zugabe- technik	Ergebnis	Quelle
	NO_3^- - N	Fe^{3+}			
dimiktischer Lake Lilles- jön (Schwe- den)	141	146	Riplox, Se- dimentre- chen	NO_3^- nach 7 Wochen ver- braucht, O ₂ -Zehrung gesun- ken	Ripl 1976
Laborversu- che				Auswirkungen auf P- Bindung abhängig von Se- dimentcharakteristik	Pettersson 1984
Laborversu- che	70- 140	146		Kombination mit Fe effekti- ver, aber hohe N-Dosis (140 g m ⁻²) bei gleicher Wirksam- keit billiger	Willenbring et al. 1984
dimiktischer White Lough (Irland)	23,7		Sediment- rechen	Dosis unzureichend, 30-60 g N m ⁻² wären erforderlich; O ₂ , Mn und NH_4^+ unbeein- flusst, Fe^{2+} -Lösung vermin- dert	Foy 1986
flache Brackwasserf örde Innere Schlei (Deutsch- land)	140- 280		Sediment- rechen	Hohe N-Verluste (59 %) durch Wind, Anstieg $\text{Fe}_{\text{gelöst}}$ durch FeS-Oxidation	Feibicke 1997

Laborversuche	2,5-50			O ₂ -Zehrungspotential der Sedimente bereits nach 30 d vermindert	McAuliffe et al. 1998
Flachsee Alte Donau (Österreich)	12 bzw. 8	2x290	Riplox	Nur Wasseruntersuchungen, Antwort Biomasse verzögert	Dokulil et al. 2000
dimiktischer Lake Lyng (Dänemark)	8-10		Mehrfachinjektion Ca(NO ₃) ₂ -Lösung bzw. -pellets	Erfolg ab N>0,5 mg L ⁻¹	Søndergaard et al. 2000
Jabeler See (Deutschland)			Natürlicher Zufluss	Reduktion P-Gehalt im Sediment erforderlich, um mit NO ₃ ⁻ neuen stabilen Zustand zu erreichen	Kleeberg et al. 2001
Laborversuche			Eisenerz-Pellets	NO ₃ ⁻ erhöht Effektivität der Fällung mit Ca ²⁺	Na & Park 2004
Laborversuche			Natürlicher Zufluss	NH ₄ ⁺ unbeeinflusst	Nowlin et al. 2005

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse zeigen, dass die Kombination von NO₃⁺ und Fe³⁺ eine sinnvolle Fällmittel-Applikation zur Erhöhung der P-Retention von Sedimenten eutrophierter Seen darstellt. Die Dosierung muss in Abhängigkeit von der jeweiligen Sedimentzusammensetzung so gewählt werden, dass die NO₃⁻-Menge ein Äquivalent zur zu erwartenden abbaubaren organischen Substanz darstellt und gleichzeitig ausreichend Bindungspartner für das durch die Mineralisierung freigesetzte PO₄³⁻ zu Verfügung stehen.

Søndergaard et al. (2000) erzielten bereits mit sehr kleinen Dosen NO₃⁻ signifikante Effekte bei der Verminderung der P-Rücklösung. Allerdings wurden die Chemikalien in 14tägigem Abstand während der gesamten Stagnationsperiode in insgesamt 10 bzw. 11 Zugabezyklen, also mit großem Aufwand, ins Sediment eingebracht. Viele Verfahren bedienen sich komplizierter technischer Apparaturen, um die Fällmittel di-

rekt ins Sediment zu applizieren (Ripl 1976, Foy 1986, Feibicke 1997, Dokulil et al. 2000). Trotzdem wurden z.B., verursacht durch Windeinwirkung, nach Anwendung bei einem Flachsee nur 41 bzw. 46 % des eingebrachten NO_3^- in Sedimentnähe nachgewiesen (Feibicke 1997).

Durch den Einsatz des neuartigen Nitrat-Depotstoffes war es möglich, die Verfügbarkeit des Nitrates an der Sedimentoberfläche nach einmaliger Anwendung über einige Wochen zu garantieren. Die genaue Wirk-Dauer des Nitrat-Depots ist abhängig vom spezifischen Nitrat-Zehrungspotential des behandelten Sedimentes. Na & Park (2004) beschreiben erste Labortests mit OCN Pellets (ocher and calcium nitrate) auf der Basis von Brauneisenerz, die ähnlich wie die Depotstoffe Ca^{2+} , NO_3^- und Fe^{2+} zum Sediment bringen und da langsam freisetzen sollen. Allerdings wurde bei der Auswertung der hohe Al-Anteil (14,1 Masse-% Al_2O_3) der Pellets nicht berücksichtigt, obwohl er augenscheinlich entscheidend zur Verringerung der P-Rücklösung beitrug.

In neueren Arbeiten wird diskutiert, den positiven Einfluss NO_3^- belasteter Zuflüsse aus landwirtschaftlich genutzten Einzugsgebieten oder auch Kläranlagenabläufen auf das P-Rückhaltevermögen der Sedimente eutrophierter Seen als möglichen Steuermechanismus im Seenmanagement zu nutzen (Chorus 1996, Kleeberg et al. 2001, Nowlin et al. 2005). Das ist eine einfache und kostengünstige Lösung, die jedoch genaueste Voruntersuchungen und Kenntnisse der geochemischen Verhältnisse und Prozesse erfordert. In diesem Zusammenhang steht auch die Frage, inwieweit die Entfernung von NO_3^- durch eine Denitrifikationsstufe in Kläranlagen in jedem Falle sinnvoll ist (DFG 2003, S. 76).

5.4 Einfluss der kombinierten Fällmittel auf mikrobiologische Sedimentprozesse

Der Einsatz eines chemischen Fällmittels erhöht in jedem Falle den Eintrag organischer Substanzen, vergrößert also das Substratangebot im Sediment. Der mikrobielle Abbau dieser frisch gefällten organischen Substanzen wird über das Sedimentmilieu (pH, Redox) die P-Retention beeinflussen (Kapitel 5.2 und 5.3).

Beim Tiefwareensee fanden jedoch im hier betrachteten Zeitraum fortgesetzt chemische Fällungen statt, deshalb spielten bakterielle Mineralisationsprozesse im Sediment bisher eine untergeordnete Rolle.

Im Hypolimnion des Tiefwareensees zeigten sich jedoch schon erste Veränderungen: Die hypolimnische O_2 -Zehrung nahm im Laufe der Fällmittelzugaben ab (Tab. 3-4). Durch die zunehmende Phosphorlimitation für das Algenwachstum und die damit verminderte Sedimentation organischen Materials ist in den Folgejahren mit einer weiter sinkenden O_2 -Zehrung und folglich höheren hypolimnischen O_2 -Konzentrationen zu rechnen. Die Verringerung der NH_4^+ -Konzentrationen einerseits wie auch die höheren Konzentrationen an NO_3^- im Hypolimnion zeigen eine Verringerung der anaeroben Mineralisationsraten an. Ursache dafür war der O_2 -Eintrag durch die Tibeau, seit dem Jahr 2002 aber auch die verminderte Bruttosedimentation aus dem Epilimnion.

Solange im Sediment und an der Sediment/Wasser-Kontaktzone anoxische Bedingungen vorherrschen, ist auch noch keine Änderung in Art und Intensität der bakteriellen Stoffwechselvorgänge im Sediment zu erwarten. So wurden in den Porenwasserkonzentrationen von NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 auch keine signifikanten Änderungen oder Trends während der Fällmitteladdition registriert. CH_4 -Konzentrationen variieren allerdings räumlich und auch saisonal oft so stark (Temperaturabhängigkeit, O_2), dass die erhobenen Messdaten aufgrund der großen zeitlichen Abstände möglicherweise aufgetretene kurzfristige Veränderungen nicht adäquat widerspiegeln. Die relative Verschiebung der produktiven Zone der Desulfurikation (Abb. 3-15) in die Sedimentauflage hinein ist mit einer Änderung in Qualität und Qualität der verfügbaren Substrate verbunden. Das frisch sedimentierte organische Material wird bereits mineralisiert.

Die beschriebene Entwicklung im Hypolimnion – langsamere Zehrung von O_2 und NO_3^- sowie geringere NH_4^+ -Akkumulation – ist ein erster Hinweis auf Veränderungen in Art und Intensität der mikrobiellen Stoffumsetzungen an der Sedimentoberfläche des Tiefwareensees.

Die biogeochemischen Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Sediment und Wasser werden vom Trophiegrad eines Sees beeinflusst (Casper et al. 2000). Der Tiefwareensee befindet sich noch in der Übergangsphase vom eutrophen zum stabil me-

sotrophen Zustand. Bezüglich der Kenngrößen P-Inhalt und Sichttiefe erfüllt er bereits mesotrophe Kriterien, hinsichtlich der hypolimnischen Sauerstoffsättigung befindet er sich jedoch noch im Übergangsstadium. Die Aufklärung von Art und Intensität der biogen kontrollierten Mineralisation partikulärer organischer P-Verbindungen in den Folgejahren sollte Gegenstand von Nachuntersuchungen sein.

Bei den Depotstoffen wird neben den P-Bindungspartnern Fe und Ca der Elektronenakzeptor NO_3^- zugegeben, also unmittelbar auch in die Mineralisation eingegriffen.

In der Elektronensequenz folgt das Elektronenpaar NO_3^-/N_2 dem Paar $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Vor diesem Hintergrund scheint es zunächst unverständlich, dass Rippl (1976) für mit NO_3^- behandelte Sedimente einen deutlich verringerten O_2 -Bedarf konstatiert. Hier muss unterschieden werden zwischen den während der Maßnahme auftretenden Veränderungen und der Langzeitwirkung: Die NO_3^- -Zugabe beschleunigt die Mineralisierung der im Sediment vorliegenden organischen Substanz. Wird das dabei freigesetzte PO_4^{3-} z.B. an $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gebunden, so ist es nicht mehr im Wasserkörper für erneutes Algenwachstum verfügbar. Das vermindert die Primärproduktion und in Folge die Neusedimentation abbaubarer organischer Substanz. Damit verbunden ist dann auch eine geringere O_2 -Zehrung der Sedimente. McAuliffe et al. (1989) konnten den Effekt der verminderten O_2 -Zehrung infolge angepasster Dosierung von NO_3^- an inkubiertem Sediment des Harvey-Deltas (Australien) innerhalb von 30 Tagen nachweisen.

Unabhängig von der NO_3^- -Zugabe ist zu erwarten, dass der Elektronenakzeptor O_2 zunächst vor dem NO_3^- verbraucht wird. In der vorliegenden Arbeit wurde die O_2 -Zehrung weder bei den Labortests noch im Freiland von der NO_3^- -Zugabe beeinflusst (Abb. 4-8). Das steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Foy (1986).

Während Rippl & Lindmark (1978) sowie Foy (1986) davon ausgehen, dass NO_3^- im Sediment ausschließlich die Denitrifikation stimuliert und folglich vollständig zu N_2 umgesetzt wird, beobachteten Søndergaard et al. (2000) nach der Zugabe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ein Ansteigen der NH_4^+ -Konzentration im Hypolimnion des Lake Lyng (Dänemark). Sie vermuten als Ursache dafür die Unterdrückung jeglicher Nitratatmung oder auch ein Überwiegen der Ammonifikation gegenüber der Denitrifikation. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde keine signifikant erhöhte NH_4^+ -Bildung registriert (Tab. 4-2).

Die anaeroben Mineralisationsvorgänge Desulfurikation und Methanogenese laufen bei niedrigerem Redoxpotenzial ab (< 200 mV) und sollten infolge der NO_3^- -Addition gehemmt werden. Im Unterschied zu den Laborexperimenten (Abb. 4-9) konnten beim Enclosure-Versuch bei den Konzentrationen von NH_4^+ , SO_4^{2-} und CH_4 an der Sedimentoberfläche keine signifikanten Abweichungen zwischen behandelten und Kontrollbecken festgestellt werden (Tab. 4-2). Es traten lediglich saisonale Schwankungen auf. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Verlagerung der mikrobiell aktiven Zonen in tiefere Sedimenthorizonte in den Enclosures, die bei den Beprobungen der diffusiven Fluxes von NH_4^+ und CH_4 nicht erfasst wurde. Bei den Laborversuchen war vor allem bei den Flaschenversuchen (Abb. 4-10) eine solche Tiefenverlagerung hingegen nicht möglich.

Bedingt durch die Fällung war die Bruttosedimentation in den behandelten Becken etwa auf das Zehnfache erhöht. Es ist sehr wahrscheinlich, dass aufgrund des erhöhten Substratangebotes die verschiedenen mikrobiellen Redoxprozesse gleichermaßen stimuliert wurden und die üblicherweise vorhandene vertikale Sedimentzonierung dadurch aufgehoben wurde.

Phosphatasen werden von Bakterien und Algen in das sie umgebende Medium abgegeben. Hier katalysieren sie den Abbau komplexer organischer P-Verbindungen in PO_4^{3-} und einen organischen Rest, wodurch sie diese P-Verbindungen für ihren Stoffwechsel verfügbar machen. Das hier gewählte Messverfahren detektiert die Aktivität von extrazellulären alkalischen Phosphomonoesterasen, welche speziell die Hydrolyse von Phosphomonoestern zu Alkoholen und PO_4^{3-} katalysieren. Im Sediment werden Phosphatasen vorrangig von Bakterien produziert. Die Enzymaktivität ist jedoch selten proportional zur Bakterienzahl (Zhou et al. 2001a), sie wird ebenso über Temperatur, pH-Wert und Substratangebot reguliert (Barik et al. 2001, Kang & Freeman 1999, Marxsen & Schmidt 1993, Newman & Reddy 1992, Zhou et al. 2001a, b). Phosphatasen werden vorrangig bei P-Mangel gebildet, da mit ihrer Hilfe der vorhandene P-pool optimal genutzt werden kann. Deshalb wird die Phosphataseaktivität häufig zur Abschätzung der P-Verfügbarkeit genutzt.

Im vorgestellten Versuch mit den Depotstoffen ist es wahrscheinlich, dass die Erhöhung der Phosphataseaktivität in den behandelten Enclosures sowohl durch den P-Mangel (P-Festlegung an Fe^{3+}) als auch das höhere Substratangebot (verstärkte Se-

dimentation aufgrund der Fällung) verursacht wurde. Es ist aber nicht auszuschließen, dass die ermittelte Phosphataseaktivität teilweise durch Wechselwirkungen zwischen Fe^{3+} und dem künstlichen Substrat MUF-P verfälscht wurde. Baldwin et al. (2005) beschreiben die Hydrolyse von Phosphatestern durch die starke Adsorption von PO_4^{3-} an FeOOH -Oberflächen als einen möglichen abiotischen Abbauweg organischer P-Verbindungen.

Mit Blick auf die P-Rücklösung ist die Phosphataseaktivität ein erstes Indiz erhöhter bakterieller Aktivität. Dabei wird sowohl PO_4^{3-} partikulär in Zellsubstanz festgelegt, als auch u.a. durch Verringerung des Redoxpotentials im Sediment PO_4^{3-} freigesetzt. Der Depotstoff liefert NO_3^- zur Stabilisierung des Redoxpotentials und stellt Fe^{3+} als P-Bindungspartner im Überschuss zur Verfügung. Deshalb können organische Substanzen in den Sedimenten abgebaut werden, wie die erhöhte Phosphataseaktivität anzeigt, und gleichzeitig freigesetztes PO_4^{3-} festgelegt, also die P-Rücklösung unterbunden werden.

6 Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Dissertation waren der Einsatz der Fällmittelkombination Aluminat/Calciumhydroxid zur Restaurierung des Tiefwareensees sowie die Erst-anwendung von Nitrat-Depotstoffen im Labor und in einem Enclosureversuch. Dabei wurde der Einfluss der Fällmittelkombinationen auf die P-Diageneseprozesse in den Sedimenten untersucht und diskutiert. Zur Abschätzung des Toxizitäts-Risikos bei der Anwendung von Al in der Seentherapie wurde ein geeignetes Verfahren zur Al-Analyse angepasst und eingesetzt.

Anhand der Untersuchungen können folgende Aussagen getroffen bzw. Thesen abgeleitet werden:

1. Die Al-Analyse mit Pyrocatecholviolett (PCV) wurde so modifiziert, dass sie zum Al-Monitoring während der Anwendung Al-haltiger Fällmittel zur Seentherapie eingesetzt werden kann. Dadurch ist es möglich, toxisch relevante Al-Konzentrationen direkt zu detektieren.
2. Das Gefährdungspotenzial durch toxisches Al während und nach dem Einsatz Al-haltiger Fällmittel in tiefen geschichteten Hartwasserseen wird bei geeigneter Applikation (hypolimnische Zugabe) als sehr gering eingeschätzt. Für Flachseen besteht hingegen noch Untersuchungsbedarf.
3. Die Zugabe der Fällmittelkombination Aluminat/Calciumhydroxid ins Hypolimnion des Tiefwareensees unterband bereits im ersten Jahr (2001) die vorher stets deutlich ausgeprägte hypolimnische P-Anreicherung während der Sommerstagnation. Der P-Inhalt des Sees verringerte sich von 2 t vor (Frühjahrszirkulation 1998/99) auf 0,2 t nach der Restaurierung (Frühjahrszirkulation 2005).
4. Das Fällmittel Aluminat beeinflusste die Profundalsedimente des Tiefwareensees bisher stärker als der Kalk. Das wird sichtbar an einer leichten Verringerung der relativen Trockenmasse, der Zunahme des Al-gebundenen P (NaOH-SRP) und der Verzehnfachung des Al-Gehaltes. Der bereits vorher hohe relative Ca-Gehalt veränderte sich nicht.
5. Während der Fällmittelzugabe am Tiefwareensee wurden ca. 2 t P zusätzlich im Sediment des Tiefwareensees festgelegt, hauptsächlich oxidisch an Al gebunden. Das molare Verhältnis Al:P in den Präzipitaten lag zwischen 3 und 24 und

verringerte sich mit zunehmender Sedimenttiefe und zeitlichem Abstand zur Fällung. Die P-Sorptionskapazität der zugegebenen Al-Menge ist noch nicht ausgeschöpft und wird vor allem zur Bindung von SRP, der aus tiefen Sedimentschichten ($> 10\text{ cm}$) heraufdiffundiert, benötigt.

6. Durch die Fällmittelkombination Aluminat/Calciumhydroxid wurde die Nettosedimentationsrate, also die P-Retention der Sedimente erhöht. Das ist neben der weiteren Senkung externer P-Importe in den See die Hauptursache dafür, dass Prognosen zur weiteren Entwicklung der P-Konzentrationen im Tiefwareensee eine nachhaltige Verwirklichung des Restaurierungszieles ($30\text{ }\mu\text{g P L}^{-1}$ im Jahresmittel) vorhersagen.
7. Die untersuchten Depotstoffe sind eine Kombination von Fe (bzw. Fe/Al), Ca und Nitrat, wobei das Nitrat über 2 bis 4 Wochen zeitverzögert aus der $\text{Fe}(\text{OH})_x$ -Matrix diffundiert. Das Nitrat kann dadurch in den Flocken der Depotstoff-Suspension unkompliziert zum Sediment transportiert werden und da über einen längeren Zeitraum verfügbar sein.
8. Im Enclosure-Versuch reichte eine im Vergleich zu bisherigen NO_3^- -Zugaben ohne Depotwirkung relativ geringe Dosis ($50\text{ g NO}_3^- \text{-N}$, 66 g Fe^{3+} und 50 g Ca^{2+} pro m^2), um die P-Rücklösung aus den Profundalsedimenten für mindestens ein Jahr zu unterbinden.
9. Chemische Fällmittel beeinflussen die bakteriellen Mineralisationsprozesse im Sediment der behandelten Seen zunächst nicht.
10. Die langsamere Zehrung von O_2 und NO_3^- sowie die geringere NH_4^+ -Bildung im Hypolimnion des Tiefwareensees deuten auf Veränderungen in Art und Intensität der mikrobiellen Stoffumsetzungen an der Sedimentoberfläche.
11. In den mit Nitrat-Depotstoff behandelten Sedimenten war die Phosphataseaktivität erhöht, die bakteriellen Stoffwechselaktivitäten wurden intensiviert. Eine Unterdrückung der anaeroben Mineralisationsprozesse konnte dabei nicht beobachtet werden.

Literatur

- Abarchaline, M., T. Gonsiorczyk, P. Casper & G. Beliakova, 2000. Studies of phosphorus precipitation and lake restoration techniques in Globosowsee and Tiefwareensee. DGL, Tagungsbericht 1999 (Rostock), Tutzing: 609-614.
- Ahl, T., 1979. Natural and human effects on trophic evolution. Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol. 13: 269-277.
- Andersen, J. M., 1982. Effects of nitrate concentration in lake water on phosphate release from the sediment. Water Research 16, 1119-1126.
- Anderson, M. A., 2004. Impacts of metal salt addition on the chemistry of Lake Elsinore, California: 1. alum. Lake and Reservoir Management 20, 3: 249-258.
- Andrén, C., 2003. Inorganic aluminium in streams. Scripta Limnologica Upsaliensis B:6: 1-59.
- Atwood D. A. & B. C. Yearwood, 2000. The future of aluminum chemistry. Journal of Organometallic Chemistry 600: 186-197.
- Baker, J. P. & C. L. Schofield, 1982. Aluminum toxicity to fish in acidic waters. Water Air Soil Pollut. 18: 289-309.
- Baldwin, D. S., J. A. Howitt & J. K. Beattie, 2005. Abiotic degradation of organic phosphorus compounds in the environment. In: Turner, B. L., E. Frossard & D. S. Baldwin (Eds.), Organic phosphorus in the environment. CAB International, 75-88.
- Barik, S. K., C. S. Purushothaman & A. N. Mohanty, 2001. Phosphatase activity with reference to bacteria and phosphorus in tropical freshwater aquaculture pond systems. Aquaculture Research 32: 819-832.
- Berend, K., G. B. van der Voet, F. A. de Wolff, 2003. Acute aluminum intoxication. Structure and bonding 104: 1-58.
- Berkowitz, J., M. A. Anderson & R. C. Graham, 2005. Laboratory investigation of aluminum solubility and solid-phase properties following alum treatment of lake waters. Water Research 39: 3918-3928.

- Berkowitz, J., M. A. Anderson & C. Amrhein, 2006. Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water. *Water Research* 40: 911-916.
- Berntssen, M. H. G., F. Kroglund, B. O. Rosseland & S. E. W. Bonga, 1997. Responses of skin mucous cells to aluminum exposure at low pH in Atlantic salmon (*Salmo salar*) smolts. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54, 5:1039-1045.
- Bi, S., S. Du & D. L. Correll, 1997. Estimation of aluminum speciation in surface waters of low ionic strength by a simple computer model. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 68, 4: 479-495.
- Boström, B., M. Jansson & C. Forsberg, 1982. Phosphorus release from lake sediments. *Archiv für Hydrobiologie* 18: 5-59.
- Boström, B., J. M. Andersen, S. Fleischer & M. Jansson, 1988. Exchange of phosphorus across the sediment-water interface. *Hydrobiologia* 170: 229-244.
- Buckler, D. R., L. Cleveland, E. E. Little & W. G. Brumbaugh, 1995. Survival, sublethal responses, and tissue residues of Atlantic salmon exposed to acidic pH and aluminum. *Aquat. Toxicol.* 31: 203-216.
- Burley, K. L., E. E. Prepas & P. A. Chambers, 2001. Phosphorus release from sediments in hardwater eutrophic lakes: the effects of redox-sensitive and -insensitive chemical treatments. *Freshwater Biology* 46: 1061-1074.
- Burrows, H. D., 1977. Aquatic aluminium chemistry, toxicology, and environmental prevalence. *Crit. Rev. Environ. Control* 7: 167-216.
- Casper, P., 1992. Methanhaushalt in baltischen Seen unterschiedlicher Trophiestufe. *Limnologica* 22, 2: 121-128.
- Casper, P., T. Gonsiorczyk & R. Koschel, 2000. Der Einfluß mikrobieller Prozesse auf die P-Freisetzung aus den Sedimenten oligo- bis eutropher Seen im Stechlinsee- und Feldberger Seengebiet. *Gewässerökologie Norddeutschlands* 4:139-146.
- Chorus, I., 1996. Seesanieung in Berlin – Beispiele. DGL, Tagungsbericht 1995, Krefeld: 177 - 181.

- Clarke, N., L.-G. Danielsson & A. Sparén, 1996. Analytical methodology for the determination of aluminium fractions in natural fresh waters. *Pure & Appl. Chem.* 68, 8: 1597-1638.
- Cooke, G. D., E. B. Welch, S. A. Peterson & P. R. Newroth, 1993a. Phosphorus inactivation and sediment oxidation, In: *Restoration and management of lakes and reservoirs*, Lewis publishers: 161-209. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo.
- Cooke, G. D., E. B. Welch, A. B. Martin, D. G. Fulmer, J. B. Hyde & G. D. Schriever, 1993b. Effectiveness of Al, Ca, and Fe salts for control of internal phosphorus loading in shallow and deep lakes. *Hydrobiologia* 253: 323-335.
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission für Wasserforschung, Hg.), 2003. *Wasserforschung im Spannungsfeld zwischen Gegenwartsbewältigung und Zukunftssicherung – Denkschrift*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim: 175 S.
- DIN-Vorschriften. In: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung*. VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim 1991.
- Dittrich, M., T. Dittrich, I. Sieber & R. Koschel, 1997. A balance analysis of phosphorus elimination by artificial calcite precipitation in a stratified hardwater lake. *Water Research* 31, 2:237-248.
- Dittrich, M., P. Casper & R. Koschel, 2000. Changes in the porewater chemistry of profundal sediments in response to artificial hypolimnetic calcite precipitation. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 55: 421-432.
- Dobbs, A. J., P. French, A. M. Gunn, D. T. E. Hunt & D. A. Winnard, 1989. Aluminum speciation and toxicity in upland waters. In: T. E. Lewis (Ed.), *Environmental chemistry and toxicology of aluminium*, Lewis publishers: 209-228.
- Dokulil, M. T., K. Teubner & K. Donabaum, 2000. Restoration of a shallow, groundwater fed urban lake using a combination of internal management strategies: a case study. *Arch. Hydrobiol. Spec. Issues Advanc. Limnol.* 55: 271-282.
- Dokulil, M., 2001. Rehabilitation von Seen. In: Dokulil, M., A. Hamm & J.-G. Kohl (Hg.), *Ökologie und Schutz von Seen*. Facultas-Univ.-Verl., Wien: 363-381.

- Driscoll, C. T., 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 16: 267-283.
- Dzombak, D. A. & F. M. M. Morel, 1990. Surface complexation modeling. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Einsele, W., 1936. Über die Beziehungen des Eisenkreislaufes zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. *Archiv für Hydrobiologie* 29: 664-686.
- Exley, C., 2000. Avoidance of aluminum by rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19, 4: 933-939.
- Exley, C., J. S. Chappell & J. D. Birchall, 1991. A mechanism for acute aluminium toxicity in fish. *J. Theor. Biol.* 151, 3: 417-428.
- Exley, C., A. J. Wicks, R. B. Hubert & J. D. Birchall, 1996. Kinetic constraints in acute aluminium toxicity in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *J. Theor. Biol.* 179, 1: 25-31.
- Exley, C., J. K. Pinnegar & H. Taylor, 1997. Hydroxyaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish. *J. Theor. Biol.* 189, 2: 133-139.
- Exley, C., C. Schneider & F. J. Doucet, 2002. The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? *Coord.Chem.Rev.* 228, 2: 127-135.
- Fairman, B., A. Sanz-Medel, M. Gallego, M. J. Quintela, P. Jones & R. Benson, 1994. Method comparison for the determination of labile aluminium species in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 286, 3: 401-409.
- Feibicke, M., 1997. Impact of nitrate addition on phosphorus availability in sediment and water column and on plankton biomass – experimental field study in the shallow brackish Schlei Fjord (Western Baltic, Germany). *Water, Air and Soil Pollution* 99: 445-456.
- Foy, R. H., 1986. Suppression of phosphorus release from lake sediments by the addition of nitrate. *Water Research* 20,11: 1345-1351.
- Gächter, R. & J. S. Meyer, 1993. The role of microorganisms in mobilization and fixation of phosphorus in sediments. *Hydrobiologia* 253: 103-121.

- Galarneau, E. & R. Gehr, 1997. Phosphorus removal from wastewaters: experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research* 31, 2: 328-338.
- Gensemer, R. W. & R. C. Playle, 1999. The bioavailability and toxicity of aluminum in aquatic environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 29, 4: 315-450.
- Gonsiorczyk, T., 2002. Wechselwirkungen zwischen der Sediment- und Gewässerbeschaffenheit in geschichteten Seen unterschiedlicher Trophie. Dissertation, BTU Cottbus, Fakultät für Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, 115 S.
- Gonsiorczyk, T., P. Casper & R. Koschel, 1997. Variations of phosphorus release from sediments in stratified lakes. *Water Air Soil Pollut.* 99: 427-434.
- Gonsiorczyk, T., P. Casper & R. Koschel, 1999. Strategies to increase phosphorus retention in the sediments of a polymictic and a dimictic freshwater lake. *Lake 99*, 8th International Conference on the conservation and management of lakes, Copenhagen, S5A-2.
- Gonsiorczyk, T., P. Casper & R. Koschel, 2000. Untersuchungen des Nährstoffhaushaltes zur Sanierung und Restaurierung eines polymiktischen und eines dimiktischen Sees. DGL, Tagungsbericht 1999 (Rostock), Tutzing: 615-620.
- Gonsiorczyk, T., Wauer, G., Casper, P. & R. Koschel, 2003. Restaurierung des Tiefwareensees (Mecklenburg-Vorpommern), Erste Ergebnisse einer hypolimnischen Al- und CaCO₃-Fällung. DGL, Tagungsbericht 2002 (Braunschweig), Werder: 723-728.
- Guibaud, G. & C. Gauthier, 2005. Aluminium speciation in the Vienne river on its upstream catchment (Limousin region, France). *Journal of Inorganic Biochemistry* 99: 1817-1821.
- Gundersen, D. T., S. Bustaman, W. K. Seim & L. R. Curtis, 1994. pH, hardness, and humic acid influence aluminum toxicity to Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*) in weakly alkaline waters. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 51: 1345-1355.

- Hamm, A., 2001. Eutrophierung. In: Dokulil, M., A. Hamm & J.-G. Kohl (Hg.), Ökologie und Schutz von Seen. 1. Aufl. Facultas-Univ.-Verl., Wien: 238-250.
- Hansen, J., Reitzel, K., Jensen, H. S. & F. Ø. Andersen, 2003. Effects of aluminum, iron, oxygen and nitrate additions on phosphorus release from the sediment of a Danish softwater lake. *Hydrobiologia* 492: 139-149.
- Havas, M. & B. O. Rosseland, 1995. Response of zooplankton, benthos, and fish to acidification: an overview. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 51-61.
- Hawke, D. J. & H. K. J. Powell, 1994. Flow-injection analysis applied to the kinetic determination of reactive (toxic) aluminium: comparison of chromophores. *Analytica Chimica Acta* 299: 257-268.
- Hem, J. D., 1968. Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes. U. S. Geological Survey Water-Supply Paper 1827-B: 1-33.
- Holleman-Wiberg, 1976. Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 81.-90. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin.
- Holz, J. C. & K. D. Hoagland, 1999. Effects of phosphorus reduction on water quality: comparison of alum-treated and untreated portions of a hypereutrophic lake. *Journal of Lake and Reservoir Management* 15, 1: 70-82.
- Hoppe, H.-G., 1993. Use of fluorogenic model substrates for extracellular enzyme activity (EEA) measurement of bacteria. In: Kemp, P. F., B. F. Sherr, E. B. Sherr & J. J. Cole (Eds.): Handbook of methods in aquatic microbial ecology. Lewis Publishers: 423-431.
- Hupfer, M., 1995. Bindungsformen und Mobilität des Phosphors in Gewässersedimenten. In: Steinberg, C., Bernhardt & Klapper, H. (Hrsg.): Handbuch Angewandte Limnologie. ecomed, Landsberg, *Kap. IV-3.2*: 22 S.
- Hupfer, M., R. Gächter & R. Giovanoli, 1995. Transformation of phosphorus species in settling seston and during early sediment diagenesis. *Aquatic Sciences* 57, 4: 305-324.

- Hupfer, M. & B. W. Scharf, 2002. Seentherapie: Interne Maßnahmen zur Verminderung der Phosphorkonzentration. In: Steinberg, C., W. Calmano, H. Klapper & R. D. Wilken (Hrsg.): Handbuch Angewandte Limnologie. ecomed, Landsberg, Kap. VI-2.1: 67 S.
- Hupfer, M., J. Gelbrecht, B. Scharf & C. Steinberg, 1997. Konzeptionelle Ansätze zur Steuerung des Phosphat-Haushaltes von Seen durch interne Maßnahmen. Wasser & Boden 12: 8-13.
- Imboden, D. & R. Gächter, 1978. A dynamic lake model for trophic state prediction. J. Ecol. Modelling 4: 77-98.
- Ingersoll, C. G., D. R. Mount, D. D. Gulley, T. W. La Point & H. L. Bergman, 1990. Effects of pH, aluminum, and calcium on survival and growth of eggs and fry of brook trout (*Salvelinus fontinalis*). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 47:1580-1592.
- James, W. F., 2005. Alum : redox-sensitive phosphorus ratio considerations and uncertainties in the estimation of alum dosage to control sediment phosphorus. Lake and Reservoir Management 21, 2: 159-164.
- Jansson, M., 1987. Anaerobic dissolution of iron-phosphorus complexes in sediment due to the activity of nitrate reducing bacteria. Microb. Ecol. 14: 81-89.
- Jansson, M., H. Olsson & K. Pettersson, 1988. Phosphatases; origin, characteristics and function in lakes. Hydrobiologia 170: 157-175.
- Jenkins, D., J. F. Ferguson & A. B. Menar, 1971. Chemical processes for phosphate removal. Water Research 5: 369-389.
- Jensen, H. S., P. Kristensen, E. Jeppesen & A. Skytthe, 1992. Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. Hydrobiologia 235/236: 731-743.
- Kaggwa, R. C., C. I. Mulalelo, P. Denny & T. O. Okurut, 2001. The impact of alum discharges on a natural tropical wetland in Uganda. Water Research 35, 3: 795-807.

- Kang, H. & C. Freeman, 1999. Phosphatase and arylsulphatase activities in wetland soils: annual variation and controlling factors. *Soil Biology and Biochemistry* 31: 449-454.
- Kennedy, R. H., 1978. Nutrient inactivation with aluminum sulfate as a lake reclamation technique. PhD Dissertation, Kent State University, Kent, OH.
- Kennedy, R. H. & G. D. Cooke, 1982. Control of lake phosphorus with aluminum sulfate: dose determination and application techniques. *Water Resources Bulletin* 18, 3: 389-395.
- Kleeberg, A., B. Nixdorf & J. Mathes, 2000. Lake Jabel restoration project: Phosphorus status and possibilities and limitations of diversion of its nutrient-rich main inflow. *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 5: 23-33.
- Kleeberg, A., R. Hämmerling & B. Nixdorf, 2001. Effect of hypolimnetic discharge on the faster deprivation of phosphorus from lake sediment (Lake Jabel, north-east Germany). *Lakes & Reservoirs: Research and Management* 6: 289-295.
- Koschel, R., J. Benndorf, G. Proft & F. Recknagel, 1983. Calcite precipitation as a natural control mechanism of eutrophication. *Arch. Hydrobiol.* 98: 380-408.
- Koschel, R., B. Giering, P. Kasprzak, G. Proft & H. Raidt, 1990. Changes of calcite precipitation and trophic conditions in two stratified hardwater lakes of the Baltic Lake District of the GDR. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24: 140-145.
- Koschel, R., M. Dittrich, P. Casper, T. Gonsiorczyk, A. Heiser & R. Rossberg, 1998a. Induced hypolimnetic calcite precipitation for restoration of stratified eutrophic lakes. In: *Entwicklung von Gewässertechnologien zur Sanierung von Talsperren und Seen. Abschlussbericht 1998 des vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie geförderten Verbundvorhabens „Stehende Gewässer“*: 55-97.
- Koschel, R., T. Gonsiorczyk, K. Anwand & P. Casper, 1998b. Machbarkeitsstudie. Maßnahmen zur Sanierung und Restaurierung des Tiefwareensees: Nachhaltiger Seenschutz. Stadt Waren, Mecklenburg-Vorpommern: 35 S. + Anhang.
- Koschel R., T. Gonsiorczyk, P. Kasprzak, L. Krienitz, D. Ronneberger & K. Wollmann, 1999a. Voruntersuchungen zur Erfassung der Trophiesituation des Tiefwaren-

- sees. Abschlussbericht 1998/1999. Land Mecklenburg-Vorpommern, Ministerium für Bau, Landesentwicklung und Umwelt, Staatliches Amt für Umwelt und Natur Lübz: 54 S.
- Koschel R., T. Gonsiorczyk & P. Casper, 1999b: Voruntersuchungen zur Restaurierung des Tiefwareensees – Phosphorfällung und Sedimentkonditionierung. Abschlussbericht 1999. Land Mecklenburg-Vorpommern, Ministerium für Bau, Landesentwicklung und Umwelt, Staatliches Amt für Umwelt und Natur Lübz: 29 S.
- Koschel, R., M. Dittrich, P. Kasprzak, T. Mehner, R. Rossberg & W. Scheffler, 2001. Seerestaurierung Schmäler Luzin (Mecklenburg Vorpommern): Vier Jahre Kombination von künstlicher Calcitfällung und Belüftung im Hypolimnion eines eutrophen Sees. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2000, Tutzing, Erweiterte Zusammenfassungen: 543-548.
- Koschel, R., P. Casper, T. Gonsiorczyk, P. Kasprzak & G. Wauer, 2003. Vorhaben Ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees. Limnologischer Teil. 1. Zwischenbericht: 35 S. + Anhang.
- Koschel, R., Casper, P., Gonsiorczyk, T., Kasprzak, P., Krienitz, L., Thomas, M. & G. Wauer, 2004. Vorhaben Ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees. Limnologischer Teil. 2. Zwischenbericht: 26 S. + Anhang.
- Koschel, R., Casper, P., Gonsiorczyk, T., Kasprzak, P., Krienitz, L. & G. Wauer, 2005a. Vorhaben Ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees. Limnologischer Teil. Abschlussbericht: 22 S. + Anhang.
- Koschel, R., P. Casper, T. Gonsiorczyk, R. Rossberg & G. Wauer, 2005b. Hypolimnetic Al- and CaCO₃-treatments and aeration for restoration of a stratified eutrophic hardwater lake (Lake Tiefwareensee, Mecklenburg-Vorpommern, Germany). Verh. Internat. Verein. Limnol. 29 (accepted).
- Krey, L., 1985. The lakes of the Lake Stechlin area: aspects of their morphometry. In: Casper, S. J. (Hg.), Lake Stechlin - a temperate oligotrophic lake. Monogr. Biologicae Vol. 58, Dr. W. Junk Publ., Dordrecht: 29-40.

- Kroglund, F., H. C. Teien, B. O. Rosseland & B. Salbu, 2001. Time and pH-dependent detoxification of aluminum in mixing zones between acid and non-acid rivers. *Water Air Soil Pollut.* 130, 1-4: 905-910.
- Lampert, W. & U. Sommer, 1999. *Limnoökologie*. 2. Aufl. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 489 S.
- Lewandowski, J., 2002. Untersuchungen zum Einfluss seeinterner Verfahren auf die Phosphor-Diagenese in Sedimenten. Dissertation, HU Berlin, Institut für Biologie, 230 S. (www.dochost.rz.hu-berlin.de/dissertationen/lewandowski-joerg-2002-12-06/PDF/Lewandowski.pdf).
- Lewandowski, J., K. Rüter & M. Hupfer, 2002a. Two-dimensional small-scale variability of pore water phosphate in freshwater lakes: results from a novel dialysis sampler. *Environmental Science & Technology* 36: 2039-2047.
- Lewandowski, J., I. Schauser & M. Hupfer, 2002b. Die Bedeutung von Sedimentuntersuchungen bei der Auswahl geeigneter Sanierungs- und Restaurierungsmaßnahmen. *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 46: 2-13.
- Lewandowski, J., I. Schauser & M. Hupfer, 2003. Long term effects of phosphorus precipitation with alum in hypertrophic Lake Süsser See (Germany). *Water Research* 37: 3194-3204.
- Li, Y.-H. & S. Gregory, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 703-714.
- Marsden, M. W., 1989. Lake restoration by reducing external phosphorus loading: the influence of sediment phosphorus release. *Freshwater Biology* 21:139-162.
- Marxsen, J. & H.-H. Schmidt, 1993. Extracellular phosphatase activity in sediments of the Breitenbach, a Central European mountain stream. *Hydrobiologia* 253: 207-216.
- Marxsen, J., P. Tippmann, P. Heininger, G. Preuß & A. Remde, 1998. Enzymaktivität. In: Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie VAAM (Hg.), *Mikrobiologische Charakterisierung aquatischer Sedimente – Methodensammlung*. R. Oldenbourg Verlag München Wien, 87-114.

- McAuliffe, T. F., R. J. Lukateli, A. J. McComb & S. Qiu, 1998. Nitrate applications to control phosphorus release from sediments of a shallow eutrophic estuary: an experimental evaluation. *Mar. Freshwater Res.* 49: 463-473.
- Mesner, N. & R. Narf, 1987. Alum injection into sediments for phosphorus inactivation and macrophyte control. *Lake and Reservoir management* 3: 256-265.
- Meyer-Reil, L.-A., 1993. Mikrobielle Besiedelung und Produktion. In: Meyer-Reil, L. A. & M. Köster, *Mikrobiologie des Meeresbodens*, Gustav Fischer Verlag, Jena: 38-81.
- MLE, 2003. Arbeitsanleitung AI-T FIA-LAB II.
- Mortimer, C., 1941. The exchange of dissolved substance between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 29: 280-329.
- Mortimer, C. 1942. The exchange of dissolved substance between mud and water in lakes. *J. Ecol.* 30: 147-201.
- Mothes, G., 1980. Die Nährstoffverteilung in Sedimenten norddeutscher Seen und Hinweise auf den Austausch Sediment – Pelagial. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 8: 35-46.
- Murphy, J. & J. P. Riley, 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- Na, Y.-M. & S. S. Park, 2004. Retardation of phosphate release from freshwater benthic sediments by application of ocher pellets with calcium nitrate. *Journal of environmental science and health A39*, 6: 1617-1629.
- Narf, R. P., 1990. Interactions of Chironomidae and Chaoboridae (Diptera) with aluminum sulfate treated lake sediments. *Lake and Reservoir Management* 6, 1: 33-42.
- Newman, S. & K. R. Reddy, 1992. Sediment resuspension effects on alkaline phosphatase activity. *Hydrobiologia* 245: 75-86.
- Nowlin, W. H., J. L. Evarts & M. J. Vanni, 2005. Release rates and potential fates of nitrogen and phosphorus from sediments in a eutrophic reservoir. *Freshwater Biology* 50: 301-322.

- OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), 1982. Eutrophication of waters: monitoring and assessment. OECD, Paris, 154 pp.
- Panning, F., K. Kretschmer & B. Hillbrecht, 2001. Composition and method for treating polluted waters and water sediments. Registered design, DE19958271 C. Deutsches Marken- und Patentamt.
- Pearson, F. J., U. Berner & W. Hummel, 1992. Zitiert in: http://www.geo.tu-freiberg.de/~merkel/hgcss/hgcss_1/elemente/al/al.htm.
- Pettersson, K., 1984. Transfers between forms of sedimentary phosphorus induced by nitrate treatment. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 22: 233-238.
- Pettersson, K., 1998. Mechanisms for internal loading of phosphorus in lakes. *Hydrobiologia* 373/374: 21-25.
- Pilgrim, K. M. & P. L. Brezonik, 2005. Evaluation of the potential adverse effects of lake inflow treatment with alum. *Lake and Reservoir Management* 21, 1: 78-88.
- Poléo, A. B. S., 1995. Aluminium polymerization - a mechanism of acute toxicity of aqueous aluminium to fish. *Aquatic Toxicology* 31: 347-356.
- Prepas, E. E., J. Babin, T. P. Murphy, P. A. Chambers, G. J. Sandland, A. Ghadouanis & M. Serediak, 2001. Long-term effects of successive $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 treatments on the water quality of two eutrophic hardwater lakes. *Freshwater Biology* 46: 1089-1103.
- Provini, A. & G. Premazzi, 1985. The role of internal loadings. In: R. Vismara, R. Marforio, V. Mezzanotte & S. Cernuschi (Eds.): *Lake Pollution and Recovery*, European Water Pollution Control Association, Rome, 133-145.
- Psenner, R., R. Pucsko & M. Sager, 1984. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten – Versuch einer Definition ökologisch wichtiger Fraktionen. *Archiv für Hydrobiologie/Suppl.* 70,1: 111-155.
- Pyrzyńska, K., S. Guçer & E. Bulska, 2000. Flow-injection speciation of aluminium. *Water Research* 34, 2: 359-365.

- Reitzel, K., J. Hansen, H. S. Jensen, F. Ø. Andersen & K. S. Hansen, 2003. Testing aluminum addition as a tool for lake restoration in shallow, eutrophic Lake Sønderby, Denmark. *Hydrobiologia* 506-509: 781-787.
- Reitzel, K., J. Hansen, F. Ø. Andersen, K. S. Hansen & H. S. Jensen, 2005. Lake restoration by dosing aluminum relative to mobile phosphorus in the sediment. *Environ. Sci. Technol.* 39, 11: 4134-4140.
- Reynolds, C. S. & P. S. Davies, 2001. Sources and bioavailability of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective. *Biol.Rev.* 76, 1: 27-64.
- Ripl, W., 1976. Biochemical Oxidation of polluted lake sediment with nitrate – a new lake restoration method. *Ambio* 5, 3: 132-135.
- Ripl, W. & G. Lindmark, 1978. Ecosystem control by nitrogen metabolism in sediment. *Vatten-Water* 34, 2: 135-144.
- Roden, E. E. & J. W. Edmonds, 1997. Phosphate mobilization in iron-rich anaerobic sediments: microbial Fe(III)oxide reduction versus iron-sulfide formation. *Archiv für Hydrobiologie* 139, 3: 347-378.
- Rosseland, B. O., F. Kroglund, M. Staurnes, K. Hindar & A. Kvellestad, 2001. Tolerance to acid water among strains and life stages of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). *Water Air Soil Pollut.* 130, 1-4: 899-904.
- Røgeberg, E. J. S. & A. Henriksen, 1985. An automatic method for fractionation and determination of aluminum species in fresh-waters. *VATTEN* 41: 48-53.
- Røyset, O., 1985. Comparison of four chromogenic reagents for the flow-injection determination of aluminium in water. *Analytica Chimica Acta* 178: 223-230.
- Røyset, O., 1986. Flow-injection spectrophotometric determination of aluminium in water with pyrocatechol violet. *Analytica Chimica Acta* 185:75-81.
- Rydin, E. & E. B. Welch, 1998. Aluminum dose required to inactivate phosphate in lake sediments. *Water Research* 32,10: 2969-2976.
- Rydin, E. & E. B. Welch, 1999. Dosing Alum to Wisconsin Lake sediments based on in vitro formation of aluminum bound phosphate. *Journal of Lake and Reservoir Management* 15, 4: 324-331.

- Rydin, E., B. Huser & E. B. Welch, 2000. Amount of phosphorus inactivated by alum treatments in Washington lakes. *Limnol. Oceanogr.* 45, 1: 226-230.
- Ryding, S.-O. & W. Rast (eds.), 1989. The control of eutrophication of lakes and reservoirs. *Man and the Biosphere Series* (ed. J. N. R. Jeffers), Vol. I, UNESCO, Paris, The Parthenon Publ. Group, 314 pp.
- Sas, H., 1989: Lake restoration by reduction of nutrient loading. Expectations, Experiences, Extrapolations. *Academa Verl. Richarz, Sankt Augustin*, 497 S.
- Schauser, I. 2002. Prozessorientierte Modellierung der Auswirkungen seeinterner Maßnahmen auf die Phosphor-Diagenese. Dissertation. TENE A Verlag für Medien, Berlin. 148 S.
- Schink, B., 1989. Mikrobielle Lebensgemeinschaften in Gewässersedimenten. *Naturwissenschaften* 76: 364-372.
- Seip, H. M., L. Müller & A. Naas, 1984. Aluminium speciation: comparison of two spectrophotometric analytical methods and observed concentrations in some acidic aquatic systems in Southern Norway. *Water, Air, and Soil Pollution* 23: 81-95.
- Sigg, L., 2000. Redox potential measurements in natural waters: significance, concepts and problems. In: Schüring, J., H. D. Schulz, W. R. Fischer, J. Böttcher & W. H. M. Duijnsveld (Eds.), *Redox: fundamentals, processes and applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 1-12.
- Sigg, L. & W. Stumm, 1989. *Aquatische Chemie*. Verlag der Fachvereine Zürich.
- Sinke, A. J. C., A. A. Cornelese & Th. E. Cappenberg, 1991. Phosphatase activity in sediments of the Loosdrecht lakes. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 24: 719-721.
- Søndergaard, M., E. Jeppesen & J. P. Jensen, 2000. Hypolimnetic nitrate treatment to reduce internal phosphorus loading in a stratified lake. *Lake and Reservoir Management* 16, 3: 195-204.
- Sønnichsen, T., 1978. Toxicity of a phosphate-reducing agent (aluminium sulphate) on the zooplankton in the lake Lyngby Sø. *Verh. Internat. Verein. Limnol.* 20: 709-713.

- Steinberg, C., 1989. Bioverfügbarkeit und Rolle des Phosphors im Gewässer. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 43: 190-218.
- Steinberg, C. & P. Nießbeck, 1981. Bacterioplankton affected by phosphorus precipitation treatment in a polytrophic lake. Z. Wasser Abwasser Forsch. 14, 2: 43-46.
- Steinmann, A., R. Rediske & K. R. Reddy, 2004. The reduction of internal phosphorus loading using alum in Spring Lake, Michigan. Journal of Environmental Quality 33, 6: 2040-2048.
- Sullivan, T. J. & B. J. Cosby, 1998. Modeling the concentration of aluminium in surface waters. Water, Air, and Soil Pollution 105, 3/4: 643-659.
- Trautmann, A., J. Gelbrecht, H. Behrendt, H. Güde & H. Lengsfeld, 2002. Möglichkeiten der Senkung von Phosphoreinträgen aus Einzugsgebieten von Seen. Wasser & Boden, 54: 32-37.
- Ulrich, K.-U. & R. Pöthig, 2000. Präzipitation von Aluminium und Phosphat in Gewässern unter dem Einfluss von Versauerung. Acta Hydrochim. Hydrobiol. 28: 313-322.
- VanSickle, J., J. P. Baker, H. A. Simonin, B. P. Baldigo, W. A. Kretser & W. E. Sharpe, 1996. Episodic acidification of small streams in the northeastern United States: Fish mortality in field bioassays. Ecol. Appl. 6, 2: 408-421.
- Wauer, G., H.-J. Heckemann & R. Koschel, 2004. Analysis of toxic aluminium species in natural waters. Microchim. Acta 146: 149-154.
- Wauer, G., T. Gonsiorczyk, P. Casper, K. Kretschmer & R. Koschel, 2005a. Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release. Water Res. 39, 2-3: 494-500.
- Wauer, G., T. Gonsiorczyk, P. Casper & R. Koschel, 2005b. P-immobilisation and microbial activities in lake sediments following treatment with nitrate and iron. Limnologica 35: 102-108.
- Weiß, D., 1985. Maßnahmen zur Verbesserung der Wasserbeschaffenheit des Tiefwarenses und die erforderlichen wasserrechtlichen Entscheidungen. Ab-

Abschlussarbeit im postgradualen Studium Gewässeraufsicht Matrikel GA 13, v. 15.02.1985, Ingenieurschule für Wasserwirtschaft Magdeburg.

Welch, E. B. & G. D. Cooke, 1999. Effectiveness and longevity of phosphorus inactivation with alum. *Journal of Lake and Reservoir Management* 15, 1: 5-27.

Wetzel, R. G., 2001. *Limnology*, London:Academic Press, San Diego, S. 310.

Wilhelm, M. & H. H. Dieter, 1991. Vorkommen, Bedeutung und Nachweis von Aluminium. In: K. Aurand et al., *Die Trinkwasserverordnung*, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co. Berlin, 3. Aufl.: 350-361.

Willenbring, P. R., M. S. Miller, W. D. Weidenbacher & E. A. Hickok, 1984. Reducing sediment phosphorus release rates in Long Lake through the use of calcium nitrate. In: *Lake and Reservoir Management*, ERA 440/5.84-002:118-121.

Wood, M., 1995. A mechanism of aluminium toxicity to soil bacteria and possible ecological implications. In: Date, R. A. (Ed.) *Plant Soil Interactions at low pH*, Netherlands:Kluwer Academic Publishers: 173-179.

Zetzsche, F., 2003. Modellierung der Auswirkung einer Phosphorfällung mit Aluminium auf Prozesse im Sediment des Tiefwareensees. Diplomarbeit. TU Berlin, Fakultät III, Technischer Umweltschutz. 78 S.

Zhou, Y., J. Li & M. Zhang, 2001a. Vertical variations in kinetics of alkaline phosphatase and P species in sediments of a shallow Chinese eutrophic lake (Lake Donghu). *Hydrobiologia* 450: 91-98.

Zhou, Y., J. Li, Y. Fu & M. Zhang, 2001b. Kinetics of alkaline phosphatase in lake sediment associated with cage culture of *Oreochromis niloticus*. *Aquaculture* 203: 23-32.

Anhänge

Tabellen mit Messwerten, die nicht in der Datenbank des IGB bzw. den entsprechenden Berichten (Koschel et al. 2003, 2004 und 2005a) abgelegt sind:

Al-Konzentrationen in NaOH-Extrakten der P-Fraktionierung von Tiefwareensee-Sediment

Tiefe	26.06.2001	27.08.2001	21.05.2002	11.06.2002	08.07.2002	01.08.2002
	P1					
0-1 cm	227	53722	6864		24344	37213
1-2 cm	772	24099	23785		24729	16746
2-4 cm	349		5290		11180	19364
4-6 cm						779
Sedi-Falle			2908	66510	55426	

Tiefe	14.07.2003		16.09.2003	
	P1	P2	P1	P2
0-1 cm	19325	22753	58739	27762
1-2 cm	32336	22692	28603	23254
2-4 cm	23093	8330	33968	23200

Tiefe	05.07.2004		16.08.2004		05.10.2004	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
0-1 cm	51476	19514	65516	86652	61740	91307
1-2 cm	45532	29332	54258	30936	82839	34186
2-4 cm	40779	18868	18173	26630	56177	41930

Anhang

Tiefe	24.05.2005		17.08.2005		17.10.2005	
	P1	P2	P1		P1	
0-1 cm	33271	29652	29951		39612	
1-2 cm	23551	36087	22773		50667	
2-4 cm	19994	31214	25408		37287	
4-6 cm			15080		29271	
6-8 cm			26835		10715	
8-10 cm			1873		740	

Ionen im Porenwasser der Dagowsee-Enclosure

Die Enclosure-Becken A und B wurden am 21.06.2002 mit Depotstoff behandelt, Becken C und D dienten als Kontrolle.

	SRP [$\mu\text{g L}^{-1}$]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	78,7	95	14	10	6
0-2 cm	812	38	21	16	51
2-4 cm	1706	965	28	22	100
B ü.S.	264	129	30	21	243
0-2 cm	2308	26	11	11	55
2-4 cm	1734	18	153	11	12
C ü.S.	369	529	605	869	908
0-2 cm	1546	2345	2071	2179	4218
2-4 cm	2427	2520	2501	2550	3884
D ü.S.	182	349	528	543	819
0-2 cm	1997	1935	2928	2337	3044
2-4 cm	2431	2750	3223	2889	3534

Anhang

	SO₄²⁻ [mg L⁻¹]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	48	43	32	17	53
0-2 cm	29	5	2	2	23
2-4 cm	13	9	7	4	8
B ü.S.	34	38	26	25	41
0-2 cm	15	5	6	2	19
2-4 cm	12	5	10	4	7
C ü.S.	40	48	41	33	61
0-2 cm	23	12	10	6	18
2-4 cm	10	12	9	8	11
D ü.S.	42	45	45	43	57
0-2 cm	8	10	28	10	14
2-4 cm	8	9	11	8	9
	NO₃⁻ [µg L⁻¹]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.		1530	1658	382	
0-2 cm		116	124	262	
2-4 cm		2679	261	318	
B ü.S.		3290	221	423	
0-2 cm		67	211	319	
2-4 cm		106	264	213	
C ü.S.		192	61	64	
0-2 cm		121	161	238	

Anhang

2-4 cm		207	229	200	
D ü.S.		114	57	21	
0-2 cm		201	176	89	
2-4 cm		102	673	110	
	NH₄⁺ [mg L⁻¹]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.		3	3	6	2
0-2 cm	7	10	10	14	18
2-4 cm	10	11	11	17	19
B ü.S.		4	5	6	8
0-2 cm	7	15	16	25	19
2-4 cm	7	17	13	25	24
C ü.S.		4	3	4	4
0-2 cm	8	10	10	14	19
2-4 cm	9	12	12	17	25
D ü.S.		5	2	4	4
0-2 cm	7	8	11	13	16
2-4 cm	8	10	12	16	17
	Fe²⁺ [µg L⁻¹]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	12	24	19	217	0
0-2 cm	39	273	695	251	645
2-4 cm	54	130	327	541	552
B ü.S.	0	13	265	372	268

Anhang

0-2 cm	41	357	654	1007	556
2-4 cm	28	95	241	206	641
C ü.S.	33	91	24	21	22
0-2 cm	61	54	41	57	46
2-4 cm	57	55	72	82	63
D ü.S.	37	22	28	24	13
0-2 cm	46	43	55	50	39
2-4 cm	54	65	67	55	54
	Fe³⁺ [µg L⁻¹]				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	0	8	2	157	3
0-2 cm	12	5251	10860	843	3345
2-4 cm	3	162	1636	1531	2055
B ü.S.	17	0	300	225	1436
0-2 cm	5	5604	9837	6372	5934
2-4 cm	6	836	831	849	3935
C ü.S.	25	28	0	0	0
0-2 cm	0	7	0	0	6
2-4 cm	5	0	13	0	0
D ü.S.	0	0	0	2	0
0-2 cm	0	15	0	0	0
2-4 cm	0	10	8	0	0

Anhang

	pH				
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	7,77	7,43	7,33	7,2	7,26
0-2 cm	7,23	7,32	7,54	7,21	6,81
2-4 cm	6,97	7,16	7,1	7,13	6,7
B ü.S.	7,47	7,36	7,31	6,93	6,76
0-2 cm	6,98	7,28	7,43	6,96	6,74
2-4 cm	7,05	7,28	6,92	7,16	6,67
C ü.S.	7,27	7,22	7,1	6,93	6,89
0-2 cm	7,3	6,84	6,87	6,8	6,57
2-4 cm	6,99	6,81	6,84	7,08	6,52
D ü.S.	7,36	7,17	7,05	7,38	6,91
0-2 cm	7,02	6,9	6,68	6,79	6,61
2-4 cm	6,88	6,84	6,7	6,8	6,51
CH₄ [µmol L⁻¹Suspension]					
	27.05.2002	17.07.2002	12.08.2002	18.09.2002	17.06.2003
A ü.S.	121	624	815	1535	154
0-2 cm	573	1184	2366	334	1605
2-4 cm	1165	1223	2362	499	2261
B ü.S.	104	1665		1667	1186
0-2 cm	1687	1075	2512	347	1089
2-4 cm	1668	1320	2909	756	
C ü.S.	184	802	1084	2352	287
0-2 cm	1892	1048	2465	1293	2215

Anhang

2-4 cm	2084	1483	3122	1134	2421
D ü.S.	153	617	633	1381	814
0-2 cm	1341	1472	3163	585	2080
2-4 cm	1391	1528	3373	1263	1585

Danksagung

An erster Stelle möchte ich Herrn Professor Koschel danken für die Überlassung der interessanten Themen und für sein Vertrauen in mich als Quereinsteigerin. Seine zahlreichen Anregungen und sein kontinuierliches Achtgeben auf die klare Linie haben mir sehr geholfen, der mir dabei gewährte eigene Spielraum ermöglichte ein angenehmes Arbeiten.

Meinem Betreuer Dr. Peter Casper danke ich ganz besonders für die unzähligen Gespräche und Diskussionen zu den theoretischen und praktischen Fragen der Wissenschaft. Von der Mikrobiologie über Computerprobleme bis hin zum Zeitmanagement habe ich viel von ihm gelernt.

Dr. Michael Hupfer als 3. Betreuer der Arbeit war für mich ein sehr wichtiger, kompetenter und strenger Ratgeber in Berlin. Für seine menschlich immer sehr angenehm überbrachten Kritiken und Anregungen bin ich ihm sehr dankbar.

Dr. Thomas Gonsiorczyk hat mir besonders in den ersten Jahren den Einstieg in die praktischen und theoretischen Geheimnisse der Limnologie ermöglicht und erleichtert. Dafür danke ich ihm sehr herzlich.

Für die tatkräftige praktische Unterstützung der Arbeiten in Freiland, Labor und Büro danke ich ganz besonders Ute Beyer, Johanna Dalchow, Monika und Roman Degebrodt, Carola Kasprzak, Elke Mach, Uta Mallok, Reingard Rossberg und Michael Sachtleben.

Für die Unterstützung bei der AI-Analytik möchte ich mich bei PD Dr. Wolfgang Frenzel von der TU Berlin, bei Dr. Hans-Jürgen Heckemann von der MLE GmbH Dresden, bei Gudrun Lippert vom Lehrstuhl für Gewässerschutz der TU Cottbus, bei Hans-Jürgen Exner vom IGB in Berlin und bei Barbara Stadler von der Gesellschaft für Analysentechnik HLS in Salzwedel bedanken.

Am Depotstoff-Projekt arbeiteten wir gemeinsam mit Berit Hillbrecht und Dr. Frank Panning von der GSan[®] GmbH in Dahlwitz-Hoppegarten und Dr. Klaus Kretschmer von der Delta Engineering & Chemistry GmbH in Berlin. Auch ihnen danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Von Berlin aus haben Christiane Herzog, Dr. Andreas Kleeberg, Christine Laskov, Dr. Jörg Lewandowski und Dr. Inke Schauser meine Arbeiten mit besonderem Interesse verfolgt und mir mit vielen fachlichen Tipps geholfen. Vielen Dank!

Für das gute Arbeitsklima und viele schöne Stunden in- und außerhalb des Instituts während meiner Doktorandenzeit möchte ich auch den fachlich nicht unmittelbar Beteiligten danken, u.a. Dr. Andreas Ballot, Dr. Ulrike Burkert, Dr. On Chim Chan, Sebastian Eixler, Stefanie Glöß, Dr. Hans-Peter Grossart, Dr. Peter Kasprzak, Dr. Kirsten Pohlmann, Claudia Reese, Julia Scharf, Adelheid Scheffler.

Ohne den Beistand meines Mannes Jochen Wauer, unserer Kinder Ulrike, Konrad und Antonia und auch meiner Eltern wäre die Arbeit nicht zustande gekommen.

Publikationsliste

International referierte Zeitschriften:

G. WAUER, H.-J. HECKEMANN, R. KOSCHEL (2004): Aluminium toxicity and analysis in natural waters, *Mikrochim. Acta*, 146, 149-154.

G. WAUER, T. GONSIORCZYK, P. CASPER, K. KRETSCHMER, R. KOSCHEL (2005): Sediment treatment with a nitrate-storing compound to reduce phosphorus release, *Water Res.* 39/2-3, 494-500.

G. WAUER, T. GONSIORCZYK, P. CASPER, R. KOSCHEL (2005): P-immobilisation and Microbial Activities in Lake Sediments Following Treatment with Nitrate and Iron, *Limnologica* 35: 102-108.

R. KOSCHEL, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, R. ROSSBERG, G. WAUER (2006): Hypolimnetic Al- and CaCO_3 -treatments and aeration for restoration of a stratified eutrophic hardwater lake (Lake Tiefwareensee, Mecklenburg-Vorpommern, Germany). *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 29 (accepted).

Nicht referierte Zeitschriften bzw. Veröffentlichungen:

G. WAUER, R. KOSCHEL (2002): Quantitative Bestimmung ökotoxisch relevanter Aluminium-Spezies im Freiwasser von Binnenseen. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2001, Kiel, Erweiterte Zusammenfassungen der DGL, 2, 831-833.

G. WAUER, H.-J. HECKEMANN, G. LIPPERT, R. KOSCHEL (2003): Phosphor und Aluminium in Gewässern, *GIT Labor-Fachzeitschrift*, 8, 789-801.

T. GONSIORCZYK, G. WAUER, P. CASPER, R. KOSCHEL (2003): Restaurierung des Tiefwareensees (Mecklenburg-Vorpommern), Erste Ergebnisse einer hypolimnischen Al- und CaCO_3 -Fällung. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2002, Braunschweig, Erweiterte Zusammenfassungen der DGL, Werder, 2, 723-728.

G. WAUER, T. GONSIORCZYK, B. HILLBRECHT, P. CASPER, R. KOSCHEL (2003): Depotstoffe - Erhöhung der P-Retention durch Sedimentbehandlung. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2002, Braunschweig, Erweiterte Zusammenfassungen der DGL, Werder, 2, 729-734.

R. KOSCHEL, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, P. KASPRZAK, G. WAUER (2003): Vorhaben ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees, Limnologischer Teil: Erste Ergebnisse einer hypolimnischen Aluminat- und Calcitfällung sowie Tiefenwasserbelüftung, 1. Zwischenbericht 2002. Europäische Union, Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern, Stadt Waren, 35 S.

R. KOSCHEL, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, P. KASPRZAK, L. KRIENITZ, M. THOMAS, G. WAUER (2004): Vorhaben ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees, Limnologischer Teil: Erste Ergebnisse einer hypolimnischen Aluminat- und Calcitfällung sowie Tiefenwasserbelüftung, 2. Zwischenbericht 2003. Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern (EU), Stadt Waren, 26 S. + Anhang.

G. WAUER, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, R. KOSCHEL (2004): A Discussion about Inlake Restoration with Aluminium, Erweiterter Abstract zum workshop on Integrated Water Research and Water Management der DFG-Senatskommission Wasserforschung in Kloster Haydau b. Kassel, <http://www.tu-dresden.de/dfg-wasserkommission/Abstractband.pdf>

G. WAUER, T. GONSIORCZYK, P. CASPER, K. KRETSCHMER, R. KOSCHEL (2004): Treatment of Eutrophied Lake Sediments with a Nitrate-storing Compound, Berichte des IGB, 20, 151-160.

G. WAUER, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, R. KOSCHEL (2005): Einsatz von Aluminiumverbindungen in der Seenrestaurierung am Beispiel des Tiefwareensees. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2004, Potsdam, Erweiterte Zusammenfassungen der DGL, Berlin, 535-539.

KOSCHEL, R., CASPER, P., GONSIORCZYK, T., ROSSBERG, R., WAUER, G. (2005): Hypolimnetic Al- and CaCO_3 -application for restoration of a stratified eutrophic hardwater lake (Lake Tiefwareensee, Mecklenburg-Vorpommern, Germany), Berichte des IGB 22: 133-142.

R. KOSCHEL, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, P. KASPRZAK, L. KRIENITZ, G. WAUER (2005): Vorhaben ganzheitlicher Gewässerschutz: Restaurierung des Tiefwareensees, Limnologischer Teil. Abschlussbericht 2005. Umweltministerium Mecklenburg-Vorpommern (EU), Stadt Waren, 22 S. + Anhang.

G. WAUER, P. CASPER, T. GONSIORCZYK, R. KOSCHEL (2006): Restaurierung des Tiefwareensees, Mecklenburg-Vorpommern, von 2001-2005 mit der Fällmittelkombination

NaAl(OH)₄/Ca(OH)₂: Auswirkungen auf die Sedimentbeschaffenheit und interne P-Retention. Deutsche Gesellschaft für Limnologie, Jahrestagung 2005, Karlsruhe, Erweiterte Zusammenfassungen der DGL, Berlin, in press.

Vorträge und Poster:

Vortrag „Enclosure-Versuche zur Nährstofffestlegung im Sediment mittels Al-haltiger Fällmittel“, Frühdiageneseworkshop 11.-15.09.2000 in Bad Herrenalb.

Poster „Quantitative Bestimmung ökotoxisch relevanter Aluminium-Spezies im Freiwasser von Binnenseen“, DGL/SIL-Tagung 17.-21.09.2001 in Kiel.

Vortrag „Depotstoffe - Erhöhung der P-Retention durch Sedimentbehandlung“, DGL/SIL-Tagung 30.09.-04.10.2002 in Braunschweig.

Kolloquiumsvortrag „Aluminium in der Seentherapie – Fluch oder Segen?“ am Lehrstuhl für Gewässerschutz der BTU Cottbus in Bad Saarow 04.02.2003.

Vortrag „Aluminium in der Gewässeranalytik“ auf der 2. Conference für Ionenanalytik 24.-26.02.2003 in Berlin.

Kolloquiumsvortrag „Einsatz eines Al-haltigen Fällmittels zur Restaurierung des Tiefwareensees“ am IGB Berlin 17.04.2003.

Vortrag „P-immobilisation and Microbial Activities in Lake Sediments Following P-precipitation Measures“ auf dem 4th International Symposium on Phosphate in Sediments (09.-12.09.2003 in Carmona, Sevilla, Spain).

Poster „A Discussion about Inlake Restoration with Aluminium“, DFG-workshop on Integrated Water Research and Water Management 28./29.06.2004 in Kloster Haydau b. Kassel.

Vortrag „Einsatz von Aluminiumverbindungen in der Seenrestaurierung am Beispiel des Tiefwareensees“, DGL/SIL-Tagung 20.-24.09.2004 in Potsdam.

Poster „Al-Monitoring während der Restaurierung eutrophierter Seen“ auf der 3. Conference für Ionenanalytik 06.-08.04.05 in Berlin.

Poster „Combined Al- and CaCO₃-treatment for controlling of internal phosphorus loading from sediments of a stratified eutrophic lake“ beim 10th International Sympo-

sium on the Interactions Between Sediments and Water 28.08.-01.09.05 Bled, Slovenia.

Vortrag "Vier Jahre Sedimentbehandlung eines eutrophen Sees (Tiefwareensee, Mecklenburg-Vorpommern) mit der Fällmittelkombination $\text{NaAl}(\text{OH})_4/\text{Ca}(\text{OH})_2$ " am 26.09.05 auf der DGL-Jahrestagung vom 26.-30.09.05 in Karlsruhe.

Stand: 20.05.2006

Erklärung

Hiermit erkläre ich, die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfen und Hilfsmittel angefertigt zu haben.

Ich habe mich anderwärts nicht um einen Doktorgrad beworben und besitze keinen entsprechenden Doktorgrad.

Ich erkläre die Kenntnisnahme der dem Verfahren zugrunde liegenden Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I der Humboldt-Universität zu Berlin.

Neustrelitz, den 20.05.2006

Gerlinde Wauer